

**IN SITU SYNTHESE UND ELEKTROCHEMISCHES
VERHALTEN NIEDERMOLEKULARER UND
POLYMERER PHTHALOCYANINE AUF
TITAN-OBERFLÄCHEN**

Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Studiengangs Chemie
der Universität Bremen

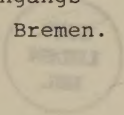
vorgelegt von
RÜDIGER BANNEHR

aus Bremen.

1982

IN SITU SYNTHESE UND ELEKTROCHEMISCHES
VERHALTEN NIEDERMOLEKULARER UND
POLYMERER PHTHALOCYANINE AUF TITAN-
OBERFLÄCHEN

Dissertation zur Erlangung der
Doktorwürde des Studiengangs
Chemie der Universität Bremen.



vorgelegt von

Rüdiger Bannehr
aus Bremen.



Gutachter:

Prof. Dr. N. Jaeger

Prof. Dr. D. Wöhrle

Tag der mündlichen Prüfung: 28.6.1982

Teile der vorliegenden Disseration wurden bereits publiziert

1. R. BANNEHR, G. MEYER, D. WÖHRLE,
Polymer Bull. 2, 841 (1980);
2. R. BANNEHR, N. JAEGER, G. MEYER, D. WÖHRLE,
Makromol. Chem. 182, 2633 (1981);
3. R. BANNEHR, N. JAEGER, G. MEYER, D. WÖHRLE,
J. of Electrochem. Soc., Manuscript eingereicht
Juni 1982.

Mein Dank gilt Herr Prof. Dr. N. Jaeger und Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle für die Überlassung des Themas und das entgegengebrachte Interesse an dem Gelingen der Arbeit. Die Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Wöhrle durchgeführt.

Herrn Dr. Gauger, Herrn Dr. Hinden und Herrn Dr. Katz (Diamond Shamrock Electroresearch, S.A.) sei an dieser Stelle für ihre Diskussionsbeiträge und ihr stetes Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit gedankt.

Verwendete Abkürzungen:

Pc	Phthalocyanine
polyPc	Polymere Phthalocyanine
DCB	1,2-Dicyanbenzol
TCB	1,2,4,5-Tetracyanbenzol
TCN	2,3,6,7-Tetracyannaphthalin
TCP	Tetracyanpyrazin
TCT	Tetracyanthiophen
TCNE	Tetracyanethylen

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1 Ausgangspunkt	2
1.2 Zielsetzung	
2. ELEKTROCHEMIE AN PHTHALOCYANINEN	4
2.1 Grundlegende festkörperphysikalische Eigenschaften	4
2.1.1 Halbleitereigenschaften der Phthalocyanine	4
2.1.2 Redoxverhalten der Phthalocyanine	8
2.2 Elektrokatalyse an Phthalocyaninen	11
2.2.1 Sauerstoffreduktion	11
2.2.2 Verhalten von Pc-Elektroden zu anderen Redoxpartnern	15
2.3 Photoelektrochemische Eigenschaften	19
2.3.1 Untersuchung an trägerfreien Pc	19
2.3.2 Untersuchung der Pc auf verschiedenen Substraten	21
2.3.2.1 Pc auf metallischen und auf Glas-substraten	22
2.3.2.2 Pc auf (broad band gap) Halbleitersubstraten	27
3. DARSTELLUNG MONOCYCLISCHER UND POLYMERER PHTHALOCYANINE SOWIE DEREN VORSTUFEN	34
3.1 Darstellung der Nitrile	34
3.1.1 Dinitrile	34
3.1.2 Tetranitrile	35
3.2 Darstellung monocyclischer Ti-Pc	37
3.3 Polymere titanhaltige Pc	39
3.3.1 Umsetzung verschiedener Titanverbindungen mit TCB sowie OctacyanPc	39
3.3.2 Diskussion der Ergebnisse	42

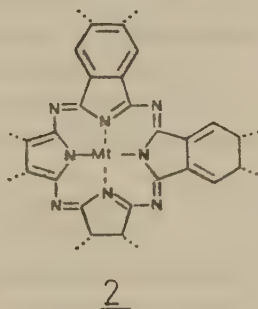
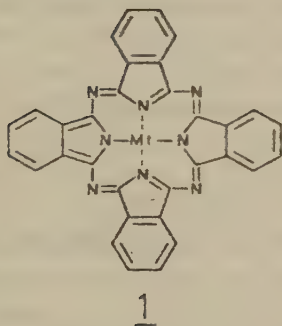
4.	IN SITU SYNTHESE NIEDERMOLEKULARER UND POLYMERE PC	45
4.1	Bisherige Verfahren zur Herstellung von Pc-Elektroden	45
4.2	Prinzipielle Vorteile einer "insitu" erstellten Pc-Elektrode	46
4.3	Methodik der Darstellung	48
4.3.1	Nitrilkomponente	48
4.3.2	Metallbleche	49
4.3.3	Reaktionsgefäß	49
4.4	Optimierung der Reaktionsbedingungen	50
4.4.1	Optimierungsziel	50
4.4.2	Parameter der Optimierung	51
4.4.3	Rückkopplung zwischen Optimierungs- ziel und Parametervariation	52
5.	PHYSIKALISCH CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER POLYPC-SCHICHTEN	53
5.1.1	UV/VIS- und IR-Spektroskopie in Transmission	55
5.1.2	UV/VIS-Spektroskopie der polymeren Schicht in Reflexion	61
5.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	64
5.1.4	Verschiedene andere Untersuchungen -ESCA-Spektren und Schichtdicken- messungen	65
5.2.	Elektrochemische Untersuchung der polyPc-Schichten	69
5.2.1	Untersuchungsmethode und Ver- suchsaufbau	69
5.2.2	Versuchsergebnisse	71
5.2.2.1	Einfluß einiger grundlegender Para- meter	76
5.2.2.1.1	Reaktionstemperatur	76
5.2.2.1.2	Reaktionsdauer	80

5.2.2.1.3	Nitrilkomponente	80
5.2.2.1.4	Mengenverhältnis von TCB zur geometrischen Metalloberfläche	82
5.2.2.2	Vorbehandlung der Titanbleche	84
5.2.2.2.1	Mechanische Vorbehandlung	84
5.2.2.2.2	Ätzchemische Vorbehandlung	87
5.2.2.2.3	Thermische Vorbehandlung	89
5.2.2.2.4	Elektrochemische Vorbehandlung	94
5.2.2.3	Einfluß verschiedener anderer Reaktionsparameter	97
5.2.2.3.1	Einfluß von Ammoniak	97
5.2.2.3.2	Kumulative Schichtenbildung	97
5.2.2.3.3	Einfluß einer Argonatmosphäre	99
5.2.2.4	Verhalten unbeschichteter Titan-elektroden	101
5.2.2.5	Ergebnisse der Optimierung	101
5.3.	Photoelektrochemische Eigenschaften der polyPc-Schichten	105
5.3.1	Untersuchungsmethode und Versuchsaufbau	105
5.3.2	V Versuchsergebnisse	107
5.3.2.1	Photostrom bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	107
5.3.2.2	Photoelektrochemisches Verhalten bei Anwesenheit von Ascorbinsäure	112
5.3.2.3	Photoaktionsspektren	123
5.3.2.4	Photopotentiale	125
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	128
7.	ZUSAMMENFASSUNG	141
8.	LITERATUR	146

1. EINLEITUNG

1.1. Ausgangspunkt

Monocyclische Phthalocyanine 1 und polymere Phthalocyanine 2 sind aufgrund katalytischer Aktivität⁽¹⁻⁵⁾, ihrer Halbleitereigenschaften⁽⁶⁻⁸⁾ und ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität⁽⁹⁻¹⁰⁾, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Da polymere Phthalocyanine höhere Leitfähigkeit und verbesserte elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, interessieren vorrangig die polymeren Verbindungen



Die Verwendung der Phthalocyanine als Kathode in der Elektrokatalyse (Sauerstoffreduktion^(3,13-18)), hat zur Entwicklung einiger Verfahren zur Beschichtung von anorganischen oder metallischen Trägern mit Phthalocyaninen geführt. Bei den polymeren Phthalocyaninen 2 ergeben sich im Zusammenhang mit den bisher üblichen Beschichtungsverfahren Probleme. Es werden schwer charakterisierbare Träger verwendet, Polymere geringer Einheitlichkeit gebildet bzw. die Polymeren weisen geringe Haftung auf dem Träger auf^(3,15-18).

In einer vorangegangenen Arbeit⁽¹⁸⁷⁾ wurde ein Syntheseweg entwickelt, der die genannten Probleme vermeidet⁽¹⁹⁻²²⁾. Dabei werden die polymeren Phthalocyanine in situ, als Schichten auf metallischen Trägern wie Nickel, Kupfer, Cobalt, Eisen und Titan gebildet. Im Vergleich mit literaturbekannten Synthesen polymerer Phthalocyanine resultieren dabei Schichten hoher Reinheit und Einheitlichkeit⁽²²⁾.

Ausgehend von Ventilmetallsubstraten wie Titan, sollte die Beschichtung mit einem elektrisch leitenden, elektrokatalytisch aktivem Polymeren eine Elektrode mit interessanten elektrochemischen Eigenschaften ergeben.

Zusätzlich interessieren auch die photoelektrochemischen Eigenschaften polyphthalocyanin-beschichteter Halbleiterelektroden. Einige orientierende Arbeiten mit monocyclischen Phthalocyaninen liegen vor^(27,28). Damit ist der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit gegeben.

1.2. Zielsetzung

Aus der Gasphase sollen mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol-Schichten polymerer Phthalocyanine in situ auf Metallsubstraten gebildet werden.

Vergleichend interessiert auch die Bildung verwandter polymerer und niedermolekularer N_4 -Chelate, ausgehend von anderen homoaromatischen und heteroaromatischen Di- und Tetrannitrilen.

Es soll ein Metallsubstrat verwendet werden, das wegen seiner elektronischen Leitungseigenschaften in die Gruppe der Ventilmetalle eingeordnet wird (Titan, Niob, Tantal, Zirkon). Aufgrund des hohen bekannten wissenschaftlichen und technologischen Interesses, das dem Titan zukommt, sollen Schichten polymerer Phthalocyanine auf Titanblechen untersucht werden.

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen soll die Zusammensetzung der Polyphthalocyanin-Schichten spektroskopisch analysiert werden. Es soll die mechanische Haftung und die Löslichkeit der Phthalocyaninschicht auf der Titanoberfläche sowie die Metallhaltigkeit der Chelatzentren untersucht werden. Begleitend sollen Umsetzungen verschiedener Titanverbindungen mit 1,2-Dicyanbenzol und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol in Lösung oder Masse durchgeführt werden. In einem weiteren Schritt soll versucht werden, die Haftung und den Ladungstransport der Schichten zu untersuchen und zu optimieren. Die Untersuchung soll zunächst die Variation von Parametern wie der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer beinhalten. Zusätzlich soll auch der Einfluß der Vorbehandlung der Titanoberflächen untersucht werden. Das resultierende elektrochemische Verhalten soll durch Aufnahme dynamischer Stromdichte/Spannungskurven charakterisiert werden.

Zusätzlich soll die Verwendung der beschichteten Titanelektroden als Photoanode/Photokathode getestet werden. Dazu sollen die Titanbleche vor der Reaktion mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol, mit Titanoxidschichten verschiedener Dicke versehen werden. Es soll die Wellenlängenabhängigkeit der resultierenden Photoströme untersucht werden. Im Gegensatz zum reinen oxidischen Träger (z.B. TiO_2 ^(25,26)) sollten die Schichten der polymeren Pc auch niederenergetische Photonen mit Wellenlängen $> 420 \text{ nm}$ zur Erzeugung von Ladungsträgern nutzen.

2. ELEKTROCHEMIE AN PHTHALOCYANINEN

2.1 Grundlegende festkörperphysikalische Eigenschaften

2.1.1 Halbleitereigenschaften der Phthalocyanine

1948 wurde von ELEY⁽²⁹⁾ und VARTANYAN⁽³⁰⁾ die bemerkenswerte Leitfähigkeit der Phthalocyanine festgestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ (E: thermische Aktivierungsenergie) folgte dabei dem für Halbleiter typischen Ausdruck:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT).$$

Nachfolgend setzte eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet phys. chem. Untersuchung der Phthalocyanine ein, so daß die monocyclischen Pc heute zu den best untersuchten organischen Verbindungsklassen zu zählen sind⁽³¹⁾.

Dieses rege Interesse an den Pc führte zu zahlreichen Monographien^(1,7,32,33,58) und Reviews^(6,31,8), von denen eine ältere Arbeit von MEIER⁽⁷⁾ sowie eine Monographie jüngeren Datums von HAMANN⁽³²⁾ hinsichtlich der Breite der physikalischen Kenndaten herausragen.

Einen Vergleich der in der Literatur berichteten experimentellen Leitfähigkeiten enthält die Tabelle 1. Dabei wird bereits ein Problem angesprochen, daß die Vergleichbarkeit der Daten stark herabsetzt. Phthalocyanine können in mindestens fünf verschiedenen Modifikationen auftreten⁽³²⁾, die eine unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen. In Abhängigkeit der Synthese der Pc, können kernsubstituierte Chlorderivate auftreten, die die Leitfähigkeit der resultierenden Pc um zwei Zehnerpotenzen verringern^(38,39). Neben unterschiedlicher Reinigung der Pc (es wurden sowohl mehrfach sublimierte wie auch durch bloßes Umkristallisieren gereinigte Pc untersucht), hat auch die Probenvorbereitung starken Einfluß auf die entsprechenden Meßergebnisse. Pc sind sowohl in Form von Einkristallen⁽³⁵⁻³⁹⁾ als sublimierte Filme auf verschiedenen Substraten⁽⁴⁰⁻⁴³⁾ oder als polykristalline, gepreßte Proben untersucht worden^(6, 44-51). Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Variationsbreite der dabei ermittelten Leitfähigkeiten. Erwähnenswert ist zusätzlich noch der Einfluß von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit⁽⁵⁸⁾ und besonders auf die Aktivierungsenergie der Pc⁽³⁷⁾.

Tabelle 1: Leitfähigkeit und Aktivierung einiger monocyclischer Pc⁽³²⁾

	$\sigma_{300} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	ΔW
αCuPc^b	$2 \cdot 10^{-15}$	1,98
βCuPc^a	$7 \cdot 10^{-16}$	1,96
$\text{CuPc (N}_2\text{)}$	$7 \cdot 10^{-10}$	--
$\text{CuPc (O}_2\text{)}$	$2 \cdot 10^{-10}$	--
Cl-Al-Pc^b	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,93
Cl-Fe-Pc^b	$5,8 \cdot 10^{-9}$	0,90
Cl-In-Pc^b	$2,5 \cdot 10^{-12}$	1,82
Cl-InCl-Pc^b	$2,6 \cdot 10^{-14}$	1,64
Pc-Al-O-AlPc^b	$2,1 \cdot 10^{-16}$	1,12

^a Einkristalle

^b polycryst. Pulver

Tabelle 2: Leitfähigkeit verschiedener Pc-Proben

Pc	Probe	$\sigma_{300} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	Ref.
βCuPc	Kristall	$7 \cdot 10^{-16}$	(32)
CuPc	Pulver	$10^{-9} - 10^{-13}$	(6)
βCuPc	Kristall	$1,6 \cdot 10^{-14}$	(36)
βCuPc	Film	$\sim 10^{-12}$	(41)
CuPc	Dünnschicht	$2,0 \cdot 10^{-15}$	(32)

Eine drastische Vergrößerung der Leitfähigkeiten wird vor allem durch Dotierung zumeist im Joddampf oder durch Behandlung mit o-Chloranil oder Vermischen mit anderen Elektronenakzeptoren erreicht⁽⁵¹⁻⁵⁸⁾.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der differentiellen Thermospannungsmessungen. Danach wird für den Großteil der bekannten $\text{M}(\text{II})\text{Pc}$ p-Halbleitung aufgefunden.

Tabelle 3: Seebeck-Koeffizient verschiedener Phthalocyanine

Probe	$Q (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	Ref.
Cl-AlPc	+930	(32)
Cl InPc	+1510	(32)
VO-Pc	+2070	(32)
Cl ₂ -SnPc	-1440	(32)
CuPc Br _n	positiv	(57)
H ₂ Pc (α)	+1250	(45)
H ₂ Pc (β)	+670	(45)
NiPc (β)	+1280	(45)
ZnPc (β)	+1750	(45)
CuPcCl (β)	+1170	(45)
Cl-InClPc	-1610	(34)

Bereits bei den monocyclischen Pc entstehen hinsichtlich der Voraussetzungen zur Vergleichbarkeit der Literaturdaten Probleme. Bei den polymeren Pc kann aufgrund der unterschiedlichsten Synthese und Reinigungsbedingungen nur noch schwer eine Korrelation zwischen Struktur und Wirkung hergestellt werden^{(59-61) (11-13)}.

Wie die Tabelle 4 zeigt, variiert die Leitfähigkeit des poly-CuPc aufgrund verschiedener Synthesebedingungen um mehr als fünf Zehnerpotenzen. Diese Unterschiede sind nicht nur durch die verschiedene Struktur der Polymeren zu erklären, sondern müssen auch die Beimengung sowohl artfremder Copolymerer, als auch anderer Verunreinigungen beinhalten. Wie stark die Leitfähigkeit von der Anwesenheit von Verunreinigungen abhängen kann, zeigten bereits die vorherigen Betrachtungen an den mono-Pc.

Tabelle 4: Leitfähigkeit verschiedener polymerer Pc

Probe ^a	σ_{300} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Ref.
Cu-polyPc	$10^{-8} - 10^{-1}$	(6)
Cu-polyPc	10^{-8}	(61)
Cu-polyPc	10^{-2}	(13)
Fe-polyPc	$8 \cdot 10^{-12}$	(13)
Fe-polyPc	$2,4 \cdot 10^{-8}$	(13)

Die Arbeitsgruppe Wöhrle bemüht sich deswegen um die Synthese strukturell einheitlicher polymerer Pc⁽²²⁾. Erste Ergebnisse enthält die Tabelle 5.

Tabelle 5: Leitfähigkeit verschieden reiner polyPc⁽⁶²⁾.

Probe	σ_{300} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
polyCuPc	10^{-3}
polyCuPc	10^{-5}
polyCuPc	10^{-7}

steigende
 ↓ Reinheit

Dabei fällt eine Korrelation zwischen der Reinheit der Polymeren und der Leitfähigkeit auf.

2.1.2 Redoxverhalten der Pc

Eine Basis, Pc als Redox-Katalysatoren sowohl für die O_2 -Reduktion, die Wasserphotolyse oder als Sensibilisatoren für andere photoelektrochemische Zwecke einsetzen zu können, liefern die Reduktions- bzw. Oxidationspotentiale der Pc^(28,63). Da in wässrigen Elektrolyten die Entwicklung von Gasen stört, wurden die Pc vornehmlich in wasserfreien LM wie DMF/DMSO untersucht⁽⁶¹⁻⁷¹⁾

Tabelle 6 enthält die aus verschiedener Literatur zusammengestellten Werte. Für die meisten der untersuchten Pc liegt die Potentialdifferenz für die erste Ringreduktion bzw. erste Ringoxidation bei etwa 1570 mV.

Weiterhin sind folgende Sachverhalte beschrieben:

- MetallPc (wie Al(III)Pc, Ti(IV)Pc, Mt(II)Pc) mit zunehmend positivem Zentralmetallatom sind schwerer oxidierbar.
- Phthalocyaninanionen mit vergleichsweise positivem Metallatom sind schwer zu oxidieren bzw. die neutrale Spezies leichter zu reduzieren.
- Beim Vergleich dreifach und zweifach positiv geladener Ionen fällt auf, je kleiner das Ion, desto einfacher läßt sich das Pc-System reduzieren und schwerer zu oxidieren.

Tabelle 6: Redoxlevel einiger Pc in nichtwässrigen Elektrolyten

Probe	Ref.	Pot vs. SCE (V) erste Oxidationsstufe	Pot. vs. SCE (V) erste Reduktionsstufe
AlPcCl	(71)	1,15	-0,50 (0,53) ^a
H ₂ Pc	(72)	1,10	-0,66 ^a
CuPc	(72)	0,98	-0,84 ^a
CoPc	(71)	0,80 (0,77) ^b	-0,20 (-0,37) ^a
ZnPc	(71)	0,78 (0,68) ^b	-0,80 (-0,89) ^a (0,90) ^c
MgPc	(71)	0,70 (0,65) ^c	-0,95 (-0,91) ^a (0,90) ^c
FePc	(70)	0,38	-----
ClIn ^{III} Pc	(63)	0,83	-0,72
ClGa ^{III} Pc	(63)	0,87	-0,74
ClAl ^{III} Pc	(63)	0,92	-0,66
(O ⁺ Am) ₂ Si ^{IV} Pc	(63)	---	-0,54
Cd ^{II} Pc	(63)	0,54	-1,17
Hg ^{II} Pc	(63)	0,25	-1,13
Pb ^{II} Pc	(63)	0,67	-0,72

a) Zahlen in Klammern beziehen sich auf Ref. (64)

b) Zahlen in Klammern beziehen sich auf Ref. (72)

c) Zahlen in Klammern beziehen sich auf Ref. (63)

LEVER zieht daraus den Schluß, daß die Polarisationskraft des Zentralmetallatoms als Quotient von Ladung/Radius (ze/r) die entsprechenden Redoxenergien steuert. Mit Ausnahme der Ionen mit großem Radius wie Quecksilber oder Blei, findet er beim Auftrag der Reduktion- bzw. Oxidationspotentiale der MtPc gegen r/ze , entsprechend linearen Zusammenhang⁽⁶³⁾.

Für die MtPc der ersten Übergangsreihe läßt sich bei geringer Variation der Größe des Metallions eine Tendenz hinsichtlich der Valenz des Zentralmetalls feststellen. Cr(II)-, Mn(II)-, Ni(II)- und Cu(II)-Pc werden alle bei $\sim 0,84$ V vs. SCE reduziert, M(I)-Spezies werden vergleichsweise erst bei kathodischerem Potential, M(IV)-Spezies bei anodischerem Potential reduziert⁽⁶³⁾.

Für die meisten Pc lassen sich neben dem ersten Reduktionspotential noch weitere drei und für CoPc noch weitere vier beobachten^(68,62). Wegen der besseren Löslichkeit wurden auch vielfach tetrasulfonierte Pc untersucht^(65,67).

Das Redoxverhalten polymerer Pc in 85 % H_2SO_4 wurde von BECK untersucht⁽⁶⁸⁾. Dabei unterscheiden sich die gefundenen drei Stufen der Halbstufenpotentiale polymerer Fe und CoPc nur wenig voneinander und von denen der entsprechenden monocyclischen, metallhaltigen Pc.

Wie bereits einleitend vermerkt, dienen die Redoxlevel z.B. zur Interpretation farbstoffsensibilisierter Photoströme. Dies ist nur solange korrekt, wie sich die Eigenschaften der Schichten nur wenig von denen gelöster Spezies unterscheiden. BARD wendet ein, daß sich für Farbstoffschichten, die Eigenschaften von "bulky solids" aufweisen, besser Oberflächenionisationspotentiale zur Abschätzung herangezogen werden sollten⁽⁷¹⁾.

Da letztere nicht stark mit dem Zentralmetallatom variieren, beinhaltet diese Feststellung einen neuen Aspekt

in Bezug auf Versuche zur sensibilisierten Photooxidation von H_2O , $\text{Br}^\oplus$ oder $\text{Cl}^\ominus$: Interessanter sind demnach Veränderungen des Pc-Ringsystems und nicht die Variation des Zentralmetallatoms (siehe auch S.129).

2.2. Elektrokatalyse an Phthalocyaninen

2.2.1 Sauerstoffreduktion

Das bereits einleitend vermerkte rege Interesse an den Phthalocyaninen ist nicht zuletzt ihrer Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion zu verdanken. Die erste Untersuchung geht auf JASINSKI⁽³⁾ zurück. Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Untersuchungen, sind hier die polymeren Pc besonders intensiv untersucht worden.

Eng verknüpft mit der Eigenschaft der Pc, Sauerstoff zu reduzieren, ist die Anwendung dieser Eigenschaft in Brennstoffzellen. Neben dem anodischen Vorgang, der Oxidation des Brennstoff, wird in Brennstoffzellen kathodisch Sauerstoff reduziert. Da dabei die stabile Sauerstoffdoppelbindung gespalten wird, ist der kathodische Vorgang stark gehemmt und läuft an den herkömmlichen Kathodenmaterialien viel zu langsam ab. Weiterhin verlangt der Betrieb von Brennstoffzellen saure pH-Werte, da sonst die Produkte CO_2 und H_2O im alkalischen durch Carbonatbildung keinen kontinuierlichen Betrieb erlauben.

Die Säureresistenz der Pc zusammen mit der Aktivität als Katalysatoren bei der O_2 -Reduktion hat zu einer regen Forschungsaktivität geführt, die weit über zwanzig Jahre anhielt.

Abb. 1 und Abb. 2 geben Aufschluß über einen Vergleich der verschiedenen Pc sowie einiger anderer Kathodenmaterialien.

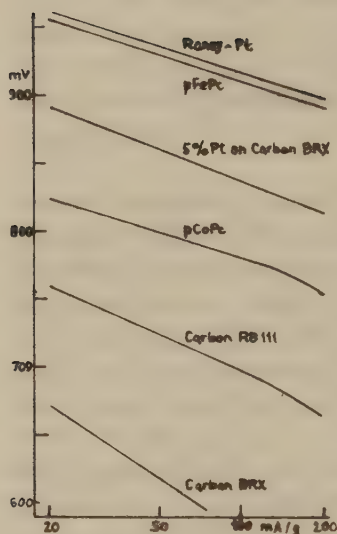


Abb. 1: Sauerstoffreduktion
einiger Elektroden

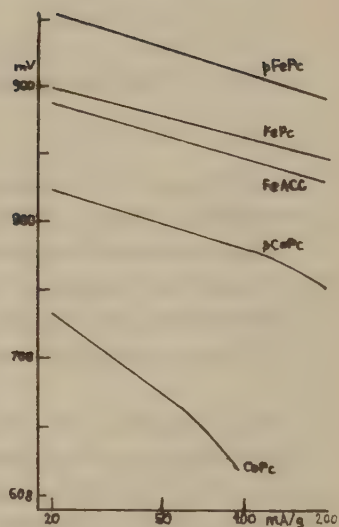


Abb. 2: Sauerstoffreduktion
einiger Pc Elektroden

Dabei ist zusätzlich zu berücksichtigen, daß selbst Platinelektroden, die schon aus Kostengründen nicht in Frage kommen ($\sim 43,--$ DM/g, 1979), die für technische Zwecke erforderlichen Stromdichten erst bei Überspannungen von 0,4 - 0,6 Volt abgeben⁽⁶⁸⁾. Bei thermodynamisch möglichen Zellspannungen von etwas über einem Volt⁽⁷³⁾, ist also nur die Hälfte der Zellspannung für die Energieerzeugung nutzbar^(2,68).

Hinsichtlich der elektrochemischen Kinetik muß auf die hohe Stabilität der O_2 -Doppelbindung hingewiesen werden.

Die auftretende Berl-Reaktion führt zur H_2O_2 -Bildung und bedingt einen Teil des angesprochenen Spannungsverlustes. Die an beiden Elektroden auftretenden Polarisierungen i.w. Durchtritts- und Konzentrationspolarisation, werden durch die Wahl geeigneter Katalysatorsysteme und/oder durch höhere Arbeitstemperaturen begrenzt. Da bereits sogenannte Tieftemperaturbrennstoffzellen bei $\sim 180^\circ\text{C}$ im H_3PO_4 arbeiten^(73,74), bleibt der Einsatz der Pc als Katalysatorsysteme auf wenige Zelltypen begrenzt. Die nachfolgend zitierten Arbeiten wurden i.w. in H_2SO_4 oder KOH durchgeführt.

Untersucht wurde der Einfluß verschiedener Chelatsysteme^(2, 4,18,75-76), die Abhängigkeit von der Art des Zentralmetallatoms^(13-17,77-79) sowie von der Einführung von Substituenten^(16,75,78). Da das Zentralmetallatom vermutlich der Ort der katalytischen Reaktion ist^(73,92), kommt einer Veränderung des, oder an der Koordinationssphäre des Zentralmetallatoms, die größere Wirkung auf die katalytische Aktivität zu.

So besitzen Verbindungen mit Fe und Co als Chelatmetall die größte Aktivität; hinsichtlich der Koordinationssphäre sind N_4 -Chelate sehr aktiv. Die Aktivität wird auch bei Vergrößerung des π -Elektronensystems durch Polymerisation vergrößert^(2,15,80-83).

Es wurde versucht, die Aktivität der Pc mit anderen Größen, wie etwa der Leitfähigkeit, des ersten Oxidationspotentials, des magnetischen Moments und der katalytischen Gasphasenaktivität in Beziehung zu setzen^(13,77,84).

Für verschieden synthetisierte polyPc des gleichen Zentralmetallatoms wurde gefunden, daß die Aktivität mit der Leitfähigkeit zunimmt⁽¹³⁾. Für polymere Pc verschiedener Metallzentren gilt dies nicht. Hier wurde entgegen der Leitfähigkeit eine Tendenz $\text{polyFePc} > \text{polyCoPc} > \text{polyCuPc}$ festgestellt^(2,13). Die Aktivitätsreihe wird dabei mit der Tendenz der Metalle, einen höheren Wertigkeitswechsel

einzugehen, korreliert. Es liegt damit eine zunehmende Elektronendonatorwirkung vor. Diese korreliert mit der Aktivierung des Sauerstoffs bei der Reduktion^(13,73).

Von mehreren Autoren wurde ein Einfluß der verschiedenen Synthesewege auf die Aktivität der resultierenden Polymeren bzw. der Kontakte festgestellt^(16,17,80,83,86). Für die vorliegende Arbeit ist dabei besonders die Art der Herstellung der Kontakte interessant. Neben einer ausführlicheren Diskussion (S. 55ff) seien bereits an dieser Stelle die besseren Aktivitäten der aus der Gasphase entwickelten Kontakte angemerkt^(17,80,86).

Daneben wurden auch Abhängigkeiten von einer Reihe anderer die Synthese beeinflussender Größen aufgefunden. Es seien genannt: Größen, die das Molekulargewicht der Polymeren beeinflussen, sowie die Stöchiometrie der Reaktanden⁽⁸⁶⁾, die Löslichkeit der Polymeren⁽⁸⁷⁾ und die nach der Reaktion vorhandenen Endgruppen⁽⁸¹⁾. Allerdings wurde der Bearbeitung der letztgenannten Fragestellungen weit weniger Bedeutung beigemessen, als etwa den zuerst genannten Problemkreisen.

Der technischen Nutzung der Phthalocyanine stehen hauptsächlich Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Kontakte und der geringen Langzeitstabilität bei technisch relevanten Stromdichten entgegen. Zudem hat die weitere Entwicklung der Brennstoffzelle zur Beschäftigung vor allem mit Hochtemperaturbrennstoffzellen geführt.

Die Literatur der späten Siebziger bis Achtziger Jahre beschäftigt sich deswegen hauptsächlich mit mechanistischen Problemen der Sauerstoffreduktion an Phthalocyaninen⁽⁸⁷⁻⁹⁵⁾ (siehe auch (2) (13)).

Durch Messungen mit rotierenden Scheibenringelektroden wurden dabei vor allem Fragen der Richtung der Katalyse hinsichtlich verschiedener Reaktionswege diskutiert. Die

Hauptfrage ist dabei die H_2O_2 -Bildung. An FePc läuft bei Potentialen über 600 mV der Vierelektronenprozeß durch bis zum H_2O , ohne das nennenswertes H_2O_2 gebildet wird. Im Gegensatz dazu führt ein Zweielektronenprozeß am CoTAA (Cobalt-Tetraazaanulen) zu H_2O_2 als Hauptprodukt. (Wie bereits einleitend vermerkt, führt die Berl-Reaktion zu einer Absenkung der Zellspannung.)

Von allen Autoren wird eine oktaedrische Koordination der Chelate auf den basischen Kohleträgern diskutiert, wodurch (der Kohleträger wirkt dabei als fünfte Koordination) eine Aktivierung des Chelats herbeigeführt wird. Sauerstoff wird dann als sechster Koordinationspartner angenommen. Voraussetzung ist damit ein unbesetztes oder nur teilweise besetztes d_z^2 -Orbital am Zentralmetallatom. Damit kann sowohl der starke Einfluß des Trägers als auch des Zentralmetallatoms qualitativ erklärt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist bei dem Pc im sauren Milieu in der Übertragung des ersten Elektrons zu sehen (4,73).

2.2.2 Verhalten von Pc-Elektroden zu anderen Redoxpartnern

Vereinzelt wurde auch das Verhalten unbelichteter Pc-Elektroden gegenüber anderen Redoxpartnern untersucht (42,96-98). Ein Ziel dieser Untersuchungen ist die Entwicklung von Redoxkatalysatoren mit bestimmten vorwählbaren Eigenschaften und fällt damit in das Gebiet der "modifizierten Elektroden" (siehe z.B. (99-100)).

Ein weiteres Interesse an diesen Untersuchungen ist in der strukturellen Ähnlichkeit von Pc mit biologisch relevanten Substanzen, wie den Porphyrinen oder Enzymen, wie dem Vitamin B_{12} gegeben (96).

So untersuchten ZAGAL et al. ⁽⁹⁶⁾ die anodische Oxidation von Cysteine an adsorbierten Co-tetrasulfonsaure-Pc (CoTSP). Die Untersuchung ergab, daß CoTSP ein effektiver Katalysator bei der Elektrooxidation von Cysteine ist, und daß diese Eigenschaft eng mit der Möglichkeit der Pc zur Bindung extraplanarer Liganden wie O_2 , N_2H_4 oder Cysteine, verbunden ist.

FAULKNER et al. beschäftigten sich mit Pc-Dünnschichtelektroden ($\sim 3000 \text{ \AA}$ MtPc auf Goldoberflächen) ⁽⁴²⁾. Mithilfe der cyclischen Voltametrie wurde die Möglichkeit eines reversiblen Ladungstransports an Pc-Elektroden gezeigt. Die Abbildung 3 weist den Umsatz von ferri/ferrocyanid an einer Au/FePc-Elektrode auf.

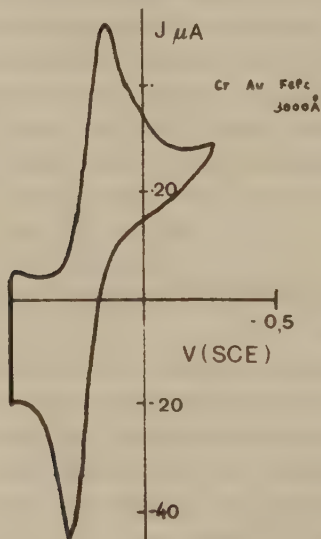
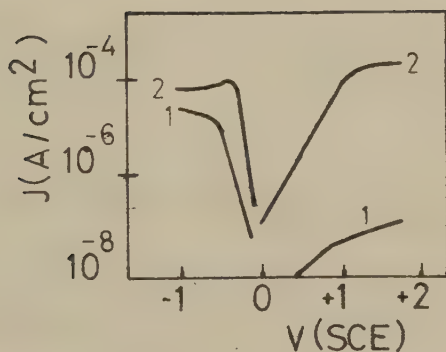


Abb. 3 Voltamogramm der Reduktion/Oxidation von $Fe(CN)_6^{2-}/Fe(CN)_6^{4-}$ an FePc ⁽⁴²⁾

Für diese Elektroden wurden Arbeitsbereiche von etwa $-0,75$ und $+0,5 \text{ V}$ (vs. SCE) aufgefunden (FePc).

GERISCHER⁽⁹⁸⁾ et al. sowie HIRSCHWALD⁽⁹⁷⁾ untersuchten die Reduktion/Oxidation von Chinhydron an ZnO-Elektroden, die mit verschiedenen MtPc beschichtet waren. Ein Ergebnis enthält die Abb. 4.



- 1) ZnO ($D = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
- 2) ZnO + CoPc Monosulfonsäure (adsorbiert), Elektrolyt
1 MKCl

Abb. 4 Reduktion/Oxidation von Chinhydron an MtPc/ZnO-Elektroden.

Das Pc-System liegt hierbei als Adsorbat auf einem broad-band gap-Halbleiter vor. Handelt es sich, wie in diesem Beispiel, um einen hochdotierten anorganischen Halbleiter ($[D] = 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$) läßt sich das folgende Modell zur Erklärung heranziehen^(97,98).

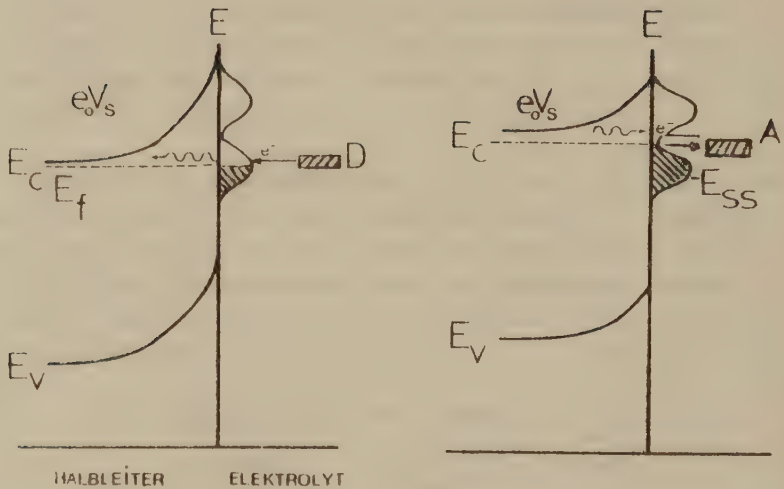


Abb. 5 Modell zur Erklärung von Redoxvorgängen an $Pc/$ Halbleiterelektroden⁽⁹⁸⁾

Der Elektronentransfer zwischen den Oberflächenzuständen E_{SS} und dem ZnO Halbleiter ist durch Tunneleffekt möglich, wenn sich nur eine sehr dünne Raumladungszone ausbilden kann. Gerade das ist aber immer dann gegeben, wenn es sich um einen hochdotierten Halbleiter handelt.

Die linke Seite der Abb. 5 verdeutlicht den Vorgang einer katalytischen Oxidation, mit einer angenommenen energetischen Situation. Auch eine katalytische Reduktion ist an einer solchen Oberfläche möglich, solange das dazu nötige Potential der Elektrode, auf das Flachbandpotential bezogen, noch anodisch bleibt. Das Modell impliziert auf die äußeren Oberflächenzustände (E_{SS}) bezogen, neben der geeigneten Lage, auch eine genügende elektronische Kopplung zur Unterlage und eine elektronische Wechselwirkung zu

den Reaktanden. Die letzten beiden Bedingungen bestimmen im wesentlichen die Geschwindigkeit des katalysierten Prozesses⁽⁹⁷⁾. Darüber wird bei der Interpretation der eigenen Ergebnisse noch eingehender diskutiert (siehe S. 79) werden.

2.3. Photoelektrochemische Eigenschaften

2.3.1 Untersuchung an trägerfreien Pc

Pc sind trägerfrei in Form von Einkristallproben^(7,32,101-103) als Preßlinge⁺ und mikrokristallines Pulver^(104,105) in organischen Lösungsmitteln⁽¹⁰⁶⁾ und als Dispersionen⁽¹⁰⁷⁾ photoelektrochemisch untersucht worden.

Für die einkristallinen Proben wurden Beweglichkeiten der Ladungsträger von $0,43 - 0,70 \text{ cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für Elektronen und $0,24 - 0,56 \text{ cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für Löcher gefunden (H_2Pc)⁽¹⁰¹⁾. Trotz einiger widersprüchlicher Daten hierzu⁽¹⁰³⁾ sind die Meßwerte für H_2Pc mit $< 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich geringer als die für CuPc ($75 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)⁽¹⁰³⁾. Ein theoretisch befriedigendes Verständnis des Leitungsmechanismus steht aus⁽³²⁾. Möglichkeiten werden von HAMANN⁽³²⁾ und MEIER⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾ (i.S. eines Bändermodells) aufgezeigt. Photostromdichten an relativ dicken gepreßten Pc-Pulvern wurden von MEIER et al. untersucht. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Photostromdichte von der Schichtdicke⁽¹⁰⁴⁾.

⁺ Hier tritt für die Klassifizierung "trägerfrei" ein Problem auf: Selbstverständlich muß ein rückwärtiger Kontakt vorhanden sein. Auf der anderen Seite handelt es sich im Fall dicker Pc-Presslinge dabei um keine echte Stützelektrode i. S. eines Trägers.

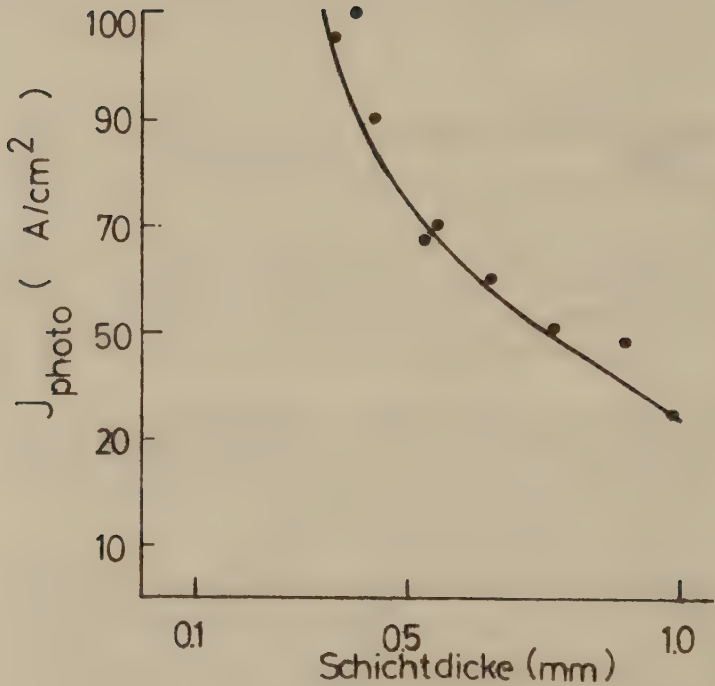


Abb. 6: Abhängigkeit der Photostromdichte von der Schichtdicke des Photoleiter. Photoelektrode: Cu-Phthalocyanin (dotiert mit o-Chloranil) Elektrolyt: 2m KBr 0,02m p- Benzochinon. (104)

Daneben konnte gezeigt werden, daß organische Photoleiter (auch Pc) in Übereinstimmung mit Ergebnissen an anorganischen Halbleitern (104, 105-112)

- in Abhängigkeit vom Leitungstyp bei Belichtung negative Potentialänderungen und anodische Photoströme (n-Halbleiter) und für p-Halbleiter positive Potentialänderungen und kathodische Photoströme ergeben;
- sich die für anorganische Halbleiter gefundenen Gesetzmäßigkeiten, auch auf den Bereich der organischen Photoleiter anwenden und ausweiten lassen.

Weiter gelten für die Abhängigkeit der Photoströme und Photospannungen von der Lichtintensität und für die Potentialänderungen mit dem pH-Wert, die auf Grundlage des Bändermodells an Halbleitern entwickelten Gesetzmäßigkeiten.

Neben diesen Untersuchungen wurden trägerfreie Pc bei der photoelektrochemischen H_2O_2 -Produktion verwandt (107,117). Zusätzlich wurde auch die photoinduzierte Reduktion von Methylviologen durch Zugabe von Pc erwähnt (106,113-116). Die Arbeiten (104-107,113-117) zielen dabei auf eine Verwendung der Pc bei der Photolyse von H_2O durch Sonnenlicht bzw. der photoinduzierten H_2 -Entwicklung aus wässrigen Elektrolyten ab. Die Auflistung wird im nächsten Abschnitt durch die Besprechung der Pc auf verschiedenen Trägern ergänzt.

2.3.2 Untersuchung der Pc auf verschiedenen Substraten

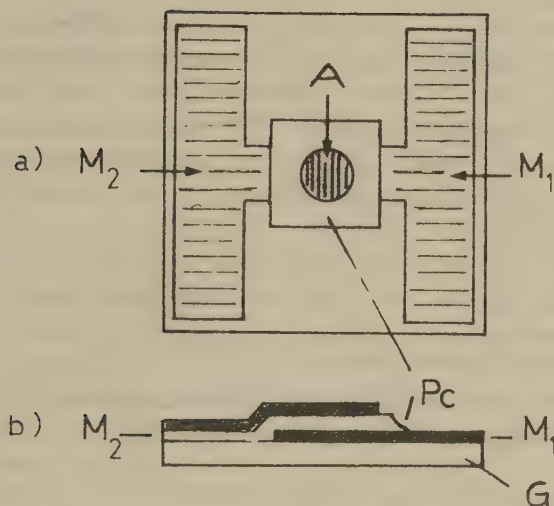
Der Großteil der elektrochemischen und photoelektrochemischen Untersuchungen an Phthalocyaninen wurden an Kontakten der Pc auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Dabei wurden entweder photovoltaische Längsfeldzellen in sandwich-Anordnungen oder -Zellen verwandt, in denen es zum Kontakt der Pc mit einem Elektrolyten kommt. Solche photoelektrischen Zellen werden, je nachdem welcher Vorgang abläuft, als photogalvanische oder Photoelektrolysezellen bezeichnet.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Elektroden bei der die Pc als Schichten auf einem Ventilmetall (Titan) gebildet werden. Das Metall ist dabei je nach Vorbehandlung von einer mehr oder minder dicken Titanoxidschicht überzogen, so daß sich ein Kontakt der Art $\text{Ti/TiO}_2/\text{pPc}$ ergibt.

Der Gliederungspunkt 2.3.2 soll deswegen in zwei Grobbereiche getrennt werden. 2.3.2.1 beschäftigt sich zunächst mit nichthalbleitenden Trägern. In 2.3.2.2 werden Pc-Kontakte behandelt, in denen auch das Substrat ein Halbleiter ist. Es wird gezeigt, daß sich durch die verschiedene physikalische Situation neue Möglichkeiten solcher photoelektrochemischen Zellen eröffnen.

2.3.2.1 Pc auf metallischen und auf Glassubstraten

Die Verwendung von Pc in photovaltaischen Zellen ist, ausgehend von verschiedenen aufsublimierten Pc beschrieben (118-129). Als Substrate dienen zumeist Glas oder Unterlagen anderer Gläser wie Quarz oder Pyrex, auf denen dünne Metallfilme aufgedampft oder aufgesputtert sind. Sandwiches entstehen durch geeignete Aufbringung von Deckelektroden wie die Abb. 7 verdeutlicht. Es handelt sich somit i.w. um sogenannte Langfeldzellen, d.h. Lichteinfall und elektrischer Feldreaktor sind parallel.



M_1/M_2 : Aufgedampfte Metallfilme

G : Glasträger

A : Überlappungszone

Abb.7: Beispiel einer photovolta'schen Zelle .

a) Aufsicht

b) Seitenansicht

Die von den Autoren beschriebenen Photospannungen in achromatischen Anordnungen erreichen Werte bis zu 0,7 V^(118, 130). Dabei wird von PcMt-Schichtdicken von 40 - 500 Å ausgegangen. Der Wirkungsgrad der Zellen ist zumeist sehr klein (Quantenausbeuten im Kurzschlußfall < 0,1 %⁺) und hängt neben dem verwendeten MtPc⁽¹²⁷⁾ auch stark von den sandwich-bildenden Metallen ab.

Für In/ZnPc/Au wird von einer Quantenausbeute von 14 % bei 6328 Å berichtet⁽¹³⁰⁾.

⁺ Dabei werden maximale Wirkungsgrade von ~0,009 % erreicht⁽¹²³⁾.

Zusätzlich wird die für Schottky -Barrieren oder pH-Photozellen bekannte log. Abhängigkeit der Photospannung von der Lichtintensität gefunden. Die Photoströme im Kurzschlußfall sind hingegen der Wurzel der Lichtintensität proportional⁽¹²¹⁾. Es wird dabei sowohl von Abhängigkeiten in Form der Kubikwurzel⁽¹³⁰⁾ als auch mit der Quadratwurzel⁽¹¹⁸⁾ berichtet. Die Photovoltaischen Aktionspektren stimmen mit den Absorptionsspektren in etwa überein^(123,130).

Daneben wurden Pc auf Glas- oder Metallsubstraten auch mithilfe naßchemischer Methoden in elektrochemischen Halbzellenanordnungen untersucht und charakterisiert. Es wurden wässrige^(42,104-105,108-112,126,131-132) Elektrolyte verwendet. Vereinzelt wurde der Ladungstransport auch an Pc/nichtleitenden flüssigen Grenzflächen studiert⁽¹³³⁻¹³⁵⁾.

SAVY⁽¹³¹⁾ et al. berichten von einer photoelektrochemischen Reduktion von Sauerstoff bei Anregung mit sichtbarem Licht. Die Ergebnisse beziehen sich auf H_2Pc und $CuPc$ Dünnschichten auf Goldschichten. Ähnliche Ergebnisse an $MtPc/Au$ -Elektroden mit $Mt=Zn$ werden von FAULKNER⁽⁴²⁾ et al. berichtet. Neben der photoinduzierten O_2 -Reduktion werden an den Elektroden auch Redoxpartner wie Pb^{2+} , UO_2^{2+} und Fe^{3+} EDTA unter Lichteinwirkung ($6328 \text{ \AA}$) reduziert.

In⁽¹³²⁾ sind auch Photooxidationen an Pc-Elektroden beschrieben. Es wird von der anodischen Oxidation von Oxalationen durch Defektelektroneneinfang an $CuPc$ und $CoPc$ -Elektroden berichtet. Dabei befindet sich der peak des Photoaktionsspektrums bei $\sim 600 \text{ nm}$ und ist damit in etwa dem Absorptionsspektren vergleichbar.

AYERS⁽¹²⁶⁾ untersuchte $CuPc$ -Filme auf rotierenden Pt-Scheibenelektroden. Mott-Schottky-Daten ergeben ein Flachbandpotential von $\sim 0,8 \text{ V}$ vs SCE, das damit sehr viel po-

sitiver als Angaben anderer Autoren (ZnPc: $\sim 0,1$ vs SCE, Pc: ~ 0 V vs SCE⁽²⁸⁾) liegt. Es wird ein bandgap von 2 eV angegeben (E_V : -5,0 eV; E_C : -3,0 eV). Die Photoströme unterscheiden sich kaum von den Dunkelströmen (1 m KCl + 10^{-2} m Fe(CN)₆), was die bereits angesprochene Redoxaktivität der Pc in Bezug auch auf diesen Redoxpartner weiter unterstreicht.

Die Photospannungen liegen in der Größenordnung ~ 300 mV und nehmen mit dem Sauerstoffgehalt der Lösung zu; die maximale Zellenleistung liegt bei $\sim 10^{-9}$ W $\cdot$ cm² (Lichtleistung 76 mW $\cdot$ cm⁻²).

MEIER (104-105, 108-112) et al. untersuchten verschiedene Photoleiter in wässrigen Elektrolyten, darunter auch zahlreiche Pc. Die grundlegenden Ergebnisse wurden bereits geschildert (S. 21).

Bei einer Bestrahlungsleistung von 45 mW/cm² entstehen Photostromdichten von 0,3 mA/cm² und werden für verschwindenden Stromfluß Photospannungen von max. 0,8 Volt erzielt. Die für Pc gefundenen Werte sind allerdings geringer (siehe Abb. 8.) (108).

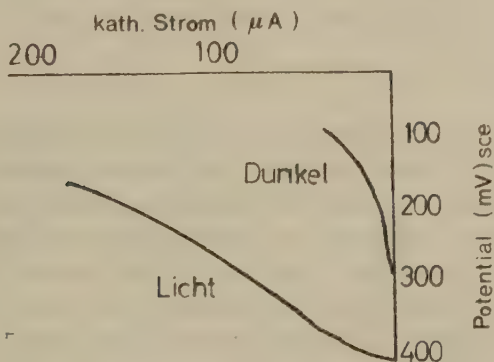


Abb. 8: Potential-Stromkurve des Systems Vanadylmono-Pc
4m KBr 0,02m p-Benzochinon. (108)

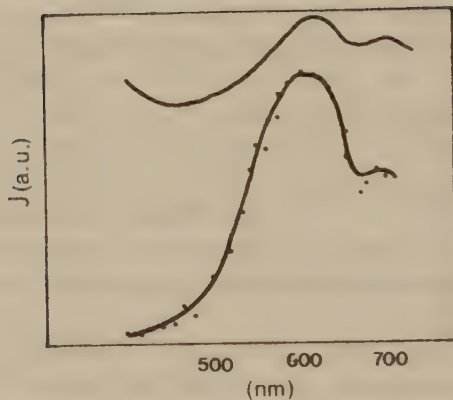


Abb. 9: Spektrale Abhängigkeit des anodischen Photostroms einer CuPc/SnO₂ Elektrode.⁽¹³²⁾ (Obere Kurve: Absorptionsspektrum einer CuPc Schicht auf SnO₂.)

Die spektrale Abhängigkeit der Photostromdichten ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Absorptionsspektren. Die Übereinstimmung der an organischen Photoelektroden beobachteten photovoltaischen Effekte mit dem Verhalten anorganischer Halbleiter/Elektrolytsysteme legt auf Grundlage des Bändermodells einen für beide Halbleiter analogen Mechanismus des photogalvanischen Effekts nahe (104,105,108). Dies gilt insbesondere für die Ausbildung von Verarmungsschichten unter der Oberfläche des Halbleiters beim Kontakt mit einem Elektrolyten. Diese Annahme führt zur Ausbildung von Bandverbiegungen und einer Raumladungszone, an der gebildete Elektronen/Defektelektronen-

paare effektiv getrennt werden können. Daneben werden die den nachfolgenden Gleichungen zu entnehmenden Effekte aufgefunden.

$$i_{ph} \sim I \quad (1)$$

$$\Delta\psi_{ph} \sim \log I \quad (2)$$

i_{ph} Photostrom; ψ_{ph} Photopotential; I Lichtintensität

Die bisher an organischen Photoelektroden gefundenen effektiven Ausbeuten (Ausgangsleistung/Bestrahlungsleistung) sind mit $\sim 0,1$ % deutlich geringer als die Leistung von anorganischen Halbleitersystemen (~ 10 %) ⁽¹³⁶⁾.

2.3.2.2 Pc auf (broad band gap) Halbleitersubstraten

Halbleiter mit breitem verbotenen band (band gap, ~ 3 eV) sind hinsichtlich ihres photochemischen Verhaltens gut untersucht (25,26,137,140) und ihrer Eigenschaften in Photoelektrochemischen Zellen oder photovoltaischen Meßanordnungen auch theoretisch bearbeitet worden (146-156).

Aufgrund der breiten Energielücke von ~ 3 eV sind diese Halbleiter in Hinsicht auf eine Sonnenenergiekonversion in solchen Zellen von untergeordneter Bedeutung. Ein für diese Zwecke effizienter Halbleiter sollte ein band gap von 1.5 - 2.0 eV (141,142) aufweisen. Die meisten der in diesem Bereich vorliegenden Halbleiter sind elektrochemisch instabil (26).

Es hat deshalb zahlreiche Versuche gegeben, die (stabilen) Halbleiter mit breitem band gap auch für Photonen des sichtbaren Lichts empfindlich zu machen.

Eine solche "Sensibilisierung" wird beispielsweise durch gezieltes Einbringen geeigneter Verunreinigungen (doping) erreicht (143-145).

Daneben besteht die Möglichkeit Farbstoffe oder Photoleiter auf Halbleiter mit großem band gap aufzubringen. Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen eine mögliche energetische Situation an einer solchen Grenzfläche auf. Durch Anregung mit Photonen des sichtbaren Lichts werden Ladungsträger erzeugt und können bei geeigneter energetischer Situation durch Injektion ins Leitungsband des Halbleiter (E_C) Abbildung 10 oder durch Abstraktion aus dem Valenzband (E_B) Abbildung 11 ausgetauscht werden.

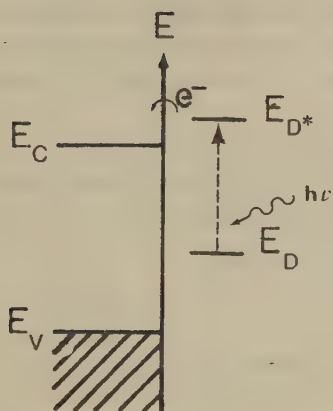


Abb. 10: Elektroneninjection an einer farbstoffsensibilisierten Halbleiterelektrode. ⁽⁹⁷⁾

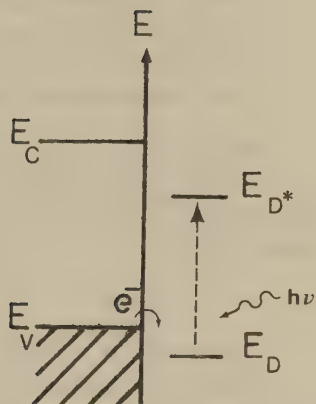


Abb. 11: Abstraktion von Elektronen an einer farbstoffsensibilisierten Halbleiterelektrode. ⁽⁹⁷⁾

In einer photoelektrochemischen Zelle werden bei Belichtung solcher Elektroden zusätzliche Potentialdifferenzen in hochohmiger Meßanordnung bzw. zusätzliche Ströme im Kurzschlußfall beobachtet.

Die notwendige Lichtenergie ist dabei kleiner als die Breite $(E_B - E_C) = E_{BC}$ der verbotenen Zone im Halbleiter. Damit bietet sich die Möglichkeit, auch stabile anorganische Halbleiter zur photoelektrochemischen Sonnenenergiekonversion einzusetzen. Die Abb. 12 zeigt das Photoaktionspektrum einer sensibilisierten und einer unbeschichteten ZnO-Elektrode. Durch die Rhodamin B (RhB)-Zugabe resultiert ein Anwachsen der Photoströme bei Belichtung mit Photonen der Wellenlänge 500-600 nm.

Auch Phthalocyanine wurden zur Sensibilisierung von Halbleitern mit breiter verbotener Zone eingesetzt.

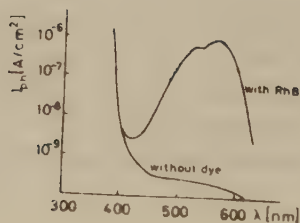


Abb. 12: Photoaktionsspektrum einer sensibilisierten ZnO-Elektrode. (150)

Experimentelle Ergebnisse liegen bislang nur für monocyclische Pc vor. Dabei wurden die Pc entweder durch Sublimation aufgebracht oder im Elektrolyten gelöst.

HONDA et al. untersuchten CuPc/SnO₂-Elektroden in wässrigen Elektrolyten⁽²⁷⁾.

Dabei wurden sowohl anodische- als auch kathodische Photoströme bei Bestrahlung der Elektrode mit sichtbarem Licht gemessen.

Es wurde eine Abhängigkeit der kathodischen Photoströme von der Schichtdicke des CuPc, aber keine solche Abhängigkeit für die anodischen Photoströme gemessen. Der anodische Photostrom kann mithilfe des Schemas in Abb. 15/16 erklärt werden ($E_{CB}(\text{ZnO}_2) \sim -4,1 \text{ eV}$; $\text{CuPc}^* \sim -3,3 \text{ eV}$).

Der kathodische Photostrom ist nach HONDA kein Effekt einer Photosensibilisierung, sondern auch auf Grundlage seiner Schichtdickenabhängigkeit eine Eigenschaft der CuPc Elektrode.

Von BARD et al. stammen Untersuchungen von H₂Pc auf einer ganzen Reihe von n-Halbleitern⁽²⁸⁾ und von verschiedenen MtPc auf n-TiO₂ und n-WO₃ Elektroden⁽⁷¹⁾. Auch hierbei werden sowohl anodische als auch kathodische Photoströme gemessen, deren Quantität stark mit der Zugabe verschiedener Redoxspezies variiert.

H_2O , $\text{Cl}^\ominus$ und $\text{Br}^\ominus$ werden dabei nicht photoelektrochemisch oxidiert, während alle Redoxspezies mit Redoxleveln negativer als $J^\ominus$ photooxidiert werden.

Photoreduziert werden p-Benzochinon, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ oder Sauerstoff, was in Übereinstimmung mit anderen Mitteilungen steht^(40,42).

FePc , AlPc und CoPc wurden kathodisch von der Elektrode entfernt.

BARD et al. korrelieren die verschiedenen Möglichkeiten einer Photooxidation anhand der Abb. 13. Auf Grundlage der Oberflächenionisationspotentiale⁺ J_s sind alle Pc in der Lage in das Leitungsband von nTiO_2 oder n-WO_2 Elektronen zu injizieren. Die Differenz bei der Photooxidation der verschiedenen Pc wird darum auf Grundlage der verschiedenen Oxidationskräfte der photoinduzierten Löcher, wie sie sich aus den Oberflächenionisationspotentialen ergibt, abgeleitet. Die Abb. 13 verdeutlicht dies: $\text{Br}^\ominus$, $\text{Cl}^\ominus$ oder H_2O werden eben nicht mehr oxidiert.

⁺ Die Oberflächenelektronenaffinität A_s liegt, wie gezeigt, über dem Leitungsband von TiO_2 ($J_s + E_{\text{BG}}(\text{Pc}) = A_s$).

Photosensibilisierung von Halbleitern mit großer Energielücke wurde nicht nur für adsorbierte, sondern auch für an die Oberfläche des Halbleiters gebundene Pc festgestellt⁽⁶⁷⁾.

Die Photosensibilisierung durch polymere Pc ist bislang noch nicht untersucht worden. Damit ist neben den Ausführungen in 1.1. ein wichtiger Ausgangspunkt dieser Arbeit genannt.

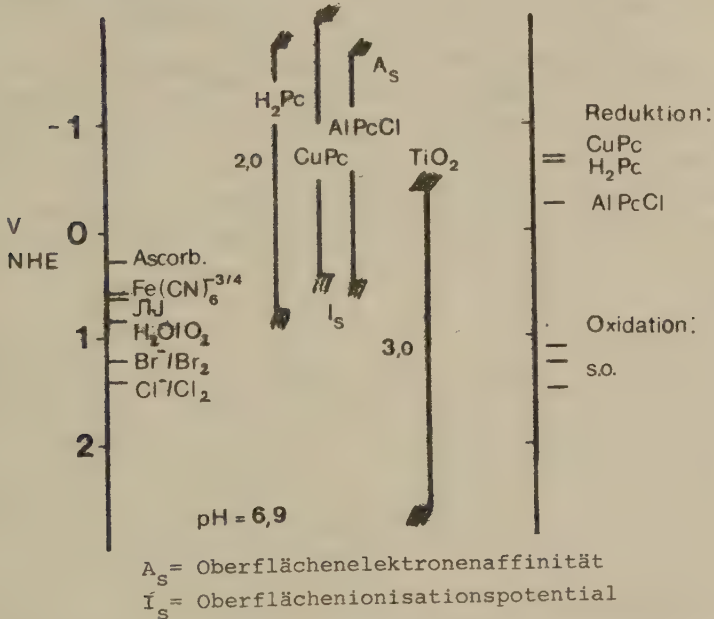


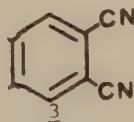
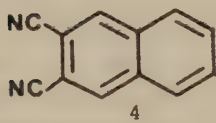
Abb. 13: Schematische Darstellung der energetischen Situation verschiedener Phthalocyaninfilme auf Titandioxidelektroden, Oberflächenionisationspotential I_s, sowie einiger Redoxpaare. Rechte Achse: Redoxlevel von Phthalocyaninen in Dimethylacetamid.

3. DARSTELLUNG MONOCYCLISCHER UND POLYMERER PHTHALO-CYANINIE SOWIE DEREN VORSTUFEN

3.1 Darstellung der Nitrile

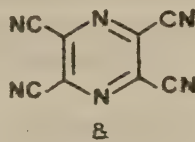
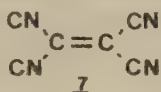
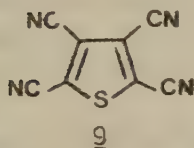
3.1.1 Dinitrile

Die verwendeten Dinitrile 1,2-Dicyanbenzol 3 (DCB) sowie 2,3-Dicyannaphthalin (DCN) 4 wurden käuflich erworben (DCB) bzw. nach Literaturvorschrift (DCN) dargestellt⁽¹⁵⁹⁾ und durch Sublimation gereinigt.



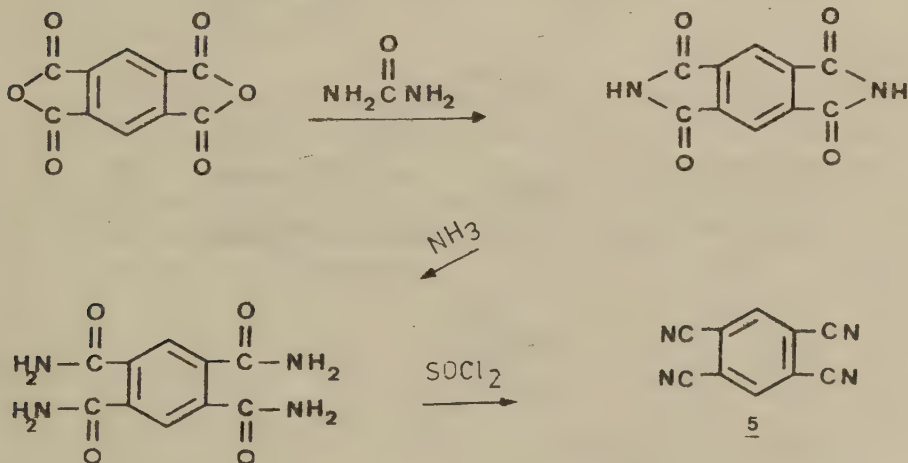
3.1.2 Tetranitrile

In dieser Arbeit kamen die folgenden Tetranitrile zum Einsatz: 1,2,4,5-Tetracyanbenzol 5 (TCB), 2,3,6,7-Tetracyannaphthalin 6 (TCN), Tetracyanethylen 7 (TCNE), Tetracyanpyrazin 8 (TCP), Tetracyanthiophen 9



Dabei wurden TCNE sowie TCP käuflich erworben und durch Sublimation gereinigt.

TCB 5 wurde nach einer modifizierten Vorschrift von EPSTEIN und WILD⁽⁵⁹⁾ erhalten. Die Synthese ist der nachfolgenden Skizze zu entnehmen. Ausgehend von Pyromelithsäureanhydrid wird 5 über eine Dehydratisierung des Tetraamids erhalten. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Toluol und nachfolgender Sublimation gereinigt.



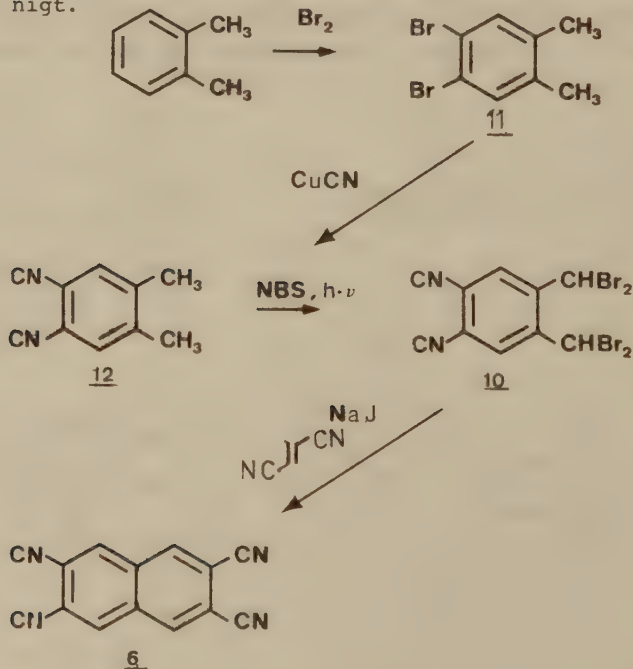
Zur Darstellung von TCN 6 lag eine Kurzmitteilung ausgehend von 1,2-Dicyan-4,5-bis(dibrommethyl)benzol 10 vor⁽¹⁶⁰⁾.

Wie im Reaktionsschema gezeigt, gelingt die Darstellung von 10 in drei Schritten aus o-Xylol 11. Es wird zunächst o-Xylol durch Kernbromierung zu 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol 11 umgesetzt⁽¹⁶¹⁾. Anschließend findet in einer Rosenmund-von Braun-Reaktion⁽¹⁶²⁾ die Umsetzung zu 1,2-Dicyan-4,5-dimethylbenzol 12 statt.

Die Bromierung von 12 in der Seitenkette führt unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen

auch zu 10, das durch Säulenchromatographie von anderen Reaktionsprodukten abgetrennt wurde.

10 wurde in einer Diels-Alder-Reaktion mit Fumarsäuredinitril, wie beschrieben, zu TCN umgesetzt. TCN wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt.



3.2. Darstellung monocyclischer Titan-Phthalocyanine

Zur Darstellung metallhaltiger Phthalocyanine sind eine ganze Anzahl verschiedener Reaktionswege bekannt (siehe Review (31)). Metallsalze reagieren dabei in Lösung oder in der Schmelze mit o-Cyanobenzamid, mit o-Phthalodinitril oder mit 1,3-Diiminoisindolenin unter Bildung metallhaltiger Phthalocyanine. In wenigen Fällen wurden ausgehend von Metallpulvern (Cu, Mg) mit DCB metallhaltige Phthalocyanine (Pc) dargestellt.

Sind metallhaltige Pc über die genannten Wege für bestimmte Metalle nicht erhältlich, besteht zusätzlich die Möglichkeit, ausgehend von Li_2Pc mit Metallsalz in Lösung, zu metallhaltigen Pc zu gelangen⁽³¹⁾.

Die Synthese titanhaltiger Phthalocyanine war Gegenstand von drei Publikationen. Titanhaltige Phthalocyanine sollten dabei aus:

- DCB mit Titan(IV)chlorid in Masse⁽¹⁶³⁾
 - DCB mit Titan(III)chlorid in Lösung⁽¹⁶⁴⁾
 - und aus Li_2Pc mit Titan(III)chlorid in Lösung⁽¹⁶⁵⁾
- erhältlich sein.

Die vorliegende Arbeit hat die Darstellung polymerer Pc auf Metallblechen zum Ziel. Da polymere TiPc nicht bekannt sind, sollten zunächst anhand der Darstellung titanhaltiger monocyclischer Pc, mögliche Synthesewege auch für die Polymeren untersucht werden. Die Umsetzungen sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Versuche zur Darstellung monocyclischer titanhaltiger Pc^f

Nr.	Titanverbindung	Reaktionspartner	Medium	Ergebnis
1	Ti(IV)Cl ₄	DCB ^{a)}	Masse, 180°C	TiOPc
2	Ti(IV)Cl ₃	DCB ^{a)}	α CN ^{d)} , reflux	TiCl ₂ Pc ^{b)}
3	Ti(IV)Cl ₄	Li ₂ Pc	DMF ^{c)} , α CN ^{d)} , reflux	H ₂ Pc
4	Ti(AC) ^{2 e)}	DCB ^{a)}	Masse, 400°C	H ₂ Pc
5	Ti-Pulver	DCB ^{a)}	Masse, 190-400°C	H ₂ Pc
6	TiO ₂	DCB ^{a)}	Masse, 400°C	H ₂ Pc
7	TiO	DCB ^{a)}	1 Masse, 400°C	H ₂ Pc
8	Ti ₂ O ₃	DCB ^{a)}	Masse, 400°C	H ₂ Pc

a) Dicyanbenzol (DCB), b) kann zu TiOPc hydrolysiert werden. c) Dimethylformamid, d) α -Chlornaphthalin, e) Titanylacetylacetonat f) vgl. auch experimentellen Teil.

Auf Grundlage der spektroskopischen Ergebnisse (IR-, UV/VIS-Spektroskopie) gelingt die Darstellung, ausgehend von TiCl₃ in Lösung mit DCB. Das UV/VIS-Spektrum in konz. Schwefelsäure weicht deutlich von dem des H₂Pc ab (H₂Pc: 842 nm TiOPc: 824 nm). Spektren in nichtbasischen Lösungsmitteln (α CN) zeigen die charakteristischen Absorptionen der metallhaltigen Pc. Aufgrund der Symmetrieunterschiede zwischen metallhaltigen und metallfreien Pc, sind metallhaltige Pc dabei gut von den entsprechenden metallfreien Pc zu unterscheiden⁽¹⁶⁶⁾.

Das IR-Spektrum zeigt die für metallhaltige Pc charakteristischen Banden⁽¹⁷⁰⁾.

Die Hydrolyse dieses titanhaltigen Pc (Cl₂TiPc) führt zu einem anderen Pc, das im IR-Spektrum eine starke zusätzliche Bande bei 775 cm⁻¹ aufweist. Dieser Bande wird in der Literatur eine Ti=O-Schwingung zugeordnet⁽¹⁶³⁻¹⁶⁵⁾.

PcTiO kann auch direkt in einer Reaktion von TiCl_4 mit DCB in Masse erhalten werden, wenn unter Laborbedingungen die Anwesenheit von Wasser und Luft nicht ausgeschlossen wird.

Im Gegensatz zu Pulvern der Metalle Cu, Mg führen Umsetzungen von DCB mit Titanpulver nicht zu titanhaltigen Pc. Auch mit Titansalzen wie Titanylacetylacetonat resultieren (im Gegensatz zur Reaktion der Titanchloride⁺) metallfreie Pc.

Nicht nur das gewählte Gegenion X (TiX), auch die Oxidationsstufe des Titans hat Einfluß auf die Bildung der Pc:

Während Metalltetrachloride der IVa-Gruppenelemente Si, Sn, Ge mit Li_2Pc in Lösung metallhaltige Pc bilden⁽¹⁷¹⁾, ergibt die Reaktion Ti(IV)chlorid und Li_2Pc , nahezu quantitativ H_2Pc . Die Reaktion Li_2Pc und Ti(III)chlorid führt zu titanhaltigen Pc⁽¹⁶⁵⁾.

Die Reaktionen 1 und 2 ergeben titanhaltige Pc. Durch eine analoge Reaktion mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol und den entsprechenden Titanverbindungen ist somit auch der Weg zu den entsprechenden hochmolekularen Pc vorgezeichnet.

3.3. Polymere titanhaltige Phthalocyanine

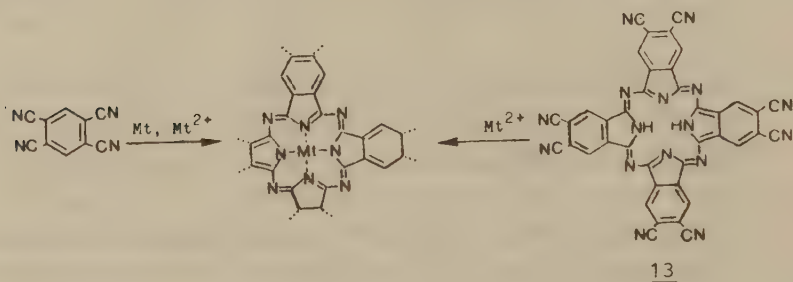
3.3.1 Umsetzungen verschiedener Titanverbindungen mit TCB sowie OctacyanPc 13.

Polymere Pc werden in analogen Reaktionen der entsprechenden monocyclischen Pc erhalten, wenn im Vergleich zum DCB

⁺) In einer anderen Dissertation (U. Marose, Universität Bremen) wird gezeigt werden, daß auch in analogen Reaktionen von Mt-Zentren und TCB (für CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2) leicht metallhaltige, besonders reine Pc erhalten werden⁽¹⁶⁷⁾.

bifunktionelle Verbindungen wie Tetracyanbenzol (TCB) eingesetzt werden⁽⁶⁾.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Synthese der polymeren Pc, ausgehend vom monomeren Pc, dem OctacyanPc 13 (168). 13 wird dabei in Lösung bei Anwesenheit eines Metallsalzes zu polymeren Pc umgesetzt⁽¹⁷⁰⁾.



Polymere TiPc sind bislang nicht literaturbekannt. Daher war es zunächst wichtig, einen Überblick über die Reaktionsbereitschaft verschiedener Titankomponenten (Ti-Bleche, Ti-Pulver, Ti-Salze) zur Bildung polymerer Pc zu erhalten. Die Ergebnisse enthält die Tabelle.

Tabelle 8: Versuche zur Darstellung polymerer Phthalocyanine mit verschiedenen Titankomponenten⁺)

Nr.	Titanverbindung	Nitril	Medium	Resultat
1	Ti-Pulver ^{e)}	TCB	Masse	polyH ₂ Pc
2	Ti-Pulver ^{d)}	TCB	Masse	polyH ₂ Pc
3	TiO	TCB	Masse	polyH ₂ Pc
4	Ti ₂ O ₃	TCB	Masse	polyH ₂ Pc
5	TiCl ₃	TCB	Lösung	oligoTiPc ^{a)} -
6	TiCl ₃	TCB	Masse	polyTiPc ^{b)}
7	TiCl ₄	TCB	Masse	oligoTiPc ^{a)} -
8	TiO ₂	TCB	Masse	polyH ₂ Pc
9	TiCl ₄	<u>13</u>	Masse	polyH ₂ Pc
10	TiCl ₃	<u>13</u>	Lösung	Polynitrile ^{c)}

a) Geringe Anteile an oligoH₂Pc können nicht ausgeschlossen werden.

b) Zur Interpretation siehe begleitender Text S. 42f

c) Polymer mit überwiegend Polynitril (C=N)- Strukturelementen.

d) Titanpulver temperaturvorbehandelt: 24 Std., 400°C 10⁻³ Torr.

e) Variation der Reaktionstemperatur zwischen 190-450°C

+) Vgl. auch experimentellen Teil, S.138ff

3.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Einer einwandfreien Charakterisierung der Produkte-Tabelle stehen folgende Probleme gegenüber:

- UV/VIS-Spektren in nichtbasischen Lösungsmitteln erlauben eine klare Aussagen über die Metallierung der Produkte, erfassen dabei aufgrund der Löslichkeit aber nur die niedermolekularen Anteile
- UV/VIS-Spektren in konz. Schwefelsäure ermöglichen die Charakterisierung auch der hochmolekularen Anteile, dabei können aber Veränderungen wie insbesondere spontane Demetallierungen nicht ausgeschlossen werden^(21,22)
- Das Auftreten bestimmter Absorptionen im IR-Spektrum kann nur für die monocyclischen und bislang nur für wenige polymere Pc (z.B. Mt= Cu, Ni, Fe) eindeutig mit der Metallierung der Polymeren korreliert werden⁽²²⁾
- Klassische Analysemethoden wie Massenspektroskopie oder Elementaranalyse ermöglichen keine Einengung des verbleibenden Interpretationsspielraums, (MS von polyPc nicht möglich)

Unter Berücksichtigung der oben genannten Probleme liefern die Reaktionen 1-4 sowie 8-9 metallfreie polymere Pc (Tab.8). Dabei wird vorausgesetzt, daß polyMtPc (Mt= Ti) hinsichtlich Demetallierung in konz. Schwefelsäure stabil ist. Das niedermolekulare TiOPc ist in konz. Schwefelsäure stabil. Auf der anderen Seite ist literaturbekannt, daß polymere Pc deutlich geringere Komplexbildungskonstanten aufweisen, somit leichter demetallisieren.

Tabelle 10 enthält die jeweiligen hochmolekularen Anteile der Reaktion 8 Ti und TCB in Masse. Es wird hinsichtlich der Ausbeute an polymeren Pc ein Maximum um 400°C Reaktions-temperatur aufgefunden.

Der Tabelle 9 ist zu entnehmen, daß auch hinsichtlich des Verhältnisses Metallpulver zu TCB Abhängigkeiten bestehen. Es werden zunehmend mehr polymere Pc gebildet, wenn das

Angebot an Metall gesteigert wird.

Tabelle 9: DMF unlöslicher Rückstand an polyH₂Pc der Reaktion Ti-Pulver und TCB, ^{a)} in Abhängigkeit des Molverhältnisses.

Molmassenverhältnis			
TCB/Ti-Pulver	1/1	1/2	1/4
Rückstand in gr	1,47	1,88	2,0

a) 400°C, 24 Std., 0,01 Mol TCB, vgl. auch exp. Teil.

Tabelle 10: DMF unlöslicher Rückstand an polyH₂Pc der Reaktion Ti-Pulver und TCB in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Temperatur C:	190	250	300	350	400	450	500
Rückstand gr:	a ⁺	a ⁺	a ⁺	1,24	1,88	1,20	0,1 ^b

⁺a) Keine DMF unlöslichen Bestandteile

b) Hier wurde nur 1/10 des üblichen Ansatzes umgesetzt.

c) 24 Std., 0,01 Mol TCB, vgl. auch exp. Teil

Die Reaktionen 5 und 7 führen zu metallhaltigen, oligomeren Pc und sind somit Oligomere des OctacyanMtPc (Tab. 8).

Lediglich die Reaktion 6 führte bislang in nennenswertem Umfang zu höhermolekularen Pc, deren UV/VIS-Spektrum in konz. Schwefelsäure deutlich von dem des polyH₂Pc abweicht. Das IR-Spektrum weist die Absorptionen höhermolekularer Pc auf. Die niedermolekularen Anteile der Reaktion 6 sind mit den Produkten von 5 und 7 zu vergleichen.

Eine Ti=O-Bande im IR-Spektrum kann für die Produkte der Reaktionen 5 - 7 nicht identifiziert werden. Andererseits wird bei Belüften der Lösung von 5 ein deutliches Anwachsen einer Schulter bei 713 nm (DMF) beobachtet.

Zusammengefaßt führt die Reaktion 6 nach Aufarbeitung auch zu höhermolekularen titanhaltigen Pc. Darüberhinaus liegen aber auch metallfreie Pc sowie auch andere polymere Strukturelement vor. Eine weitere Optimierung der Reaktionen in Lösung oder Schmelze lag nicht im Rahmen der Arbeit.

4. IN SITU SYNTHESE MONOCYCLISCHER UND POLYMERER PHTHALOCYANINE

4.1. Bisheriges Verfahren zur Herstellung von Pc-Elektroden

Monocyclische Pc wie H_2Pc , $CuPc$, $NiPc$ etc. lassen sich bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur im Ar- oder N_2 -Strom bei leichtem Vakuum hervorragend sublimieren. Als "Sublimationsfinger" bieten sich hierbei auch Träger an, die eine spätere Verwendung als Elektrode erlauben. Graphit- oder Kohleoberflächen sowie verschiedene Metalle oder Metallfilme auf Glas sind hier stellvertretend zu erwähnen. Die durch Sublimation erzielten Filme zeichnen sich durch hohe Reinheit aus. Monocyclische Pc zählen zu den bestuntersuchten Verbindungsklassen.

Polymere Pc lassen sich nicht mehr sublimieren, weisen aber gegenüber den monocyclischen Pc Vorteile hinsichtlich eines geringeren speziellen Widerstands und einer höheren katalytischen Aktivität auf (siehe S. 12). Es wurden deswegen andere Verfahren entwickelt, die auch eine Verwendung der polymeren Pc als Elektrodenmaterial erlauben.

Hierzu zählen vor allem das Aufschlännen der Polymeren mit konz. Schwefelsäure und Kohlepulver. Durch anschließendes Verdünnen mit Wasser werden die polymeren Pc auf der Kohle abgeschieden und können zu einer Elektrode verpreßt werden (39). Verschiedentlich wurde auch versucht, die polymeren Pc in der Gasphase darzustellen:

So reagiert TCB mit einem leichtflüchtigen Metallchelate wie Ferrocen in der Gasphase zu oligomeren Pc, die sich dabei aus der Gasphase auf Kohle niederschlagen lassen⁽⁴⁰⁾.

Diese ex situ Methoden, worunter eine Trennung der Arbeitsgänge - Darstellung der polymeren Pc und Konstituierung der Elektrode verstanden wird, ziehen einige gravierende

Probleme nach sich:

- Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsverfahren polymerer Pc, ausgehend von Metallsalzen und Verbindungen wie Pyromellithsäureanhydrid, aber auch TCB, lassen begründete Zweifel an der Einheitlichkeit der Produkte aufkommen^(21,22).
- Die in der Literatur beschriebenen polyPc sind in konz. Schwefelsäure nur teilweise löslich⁽¹⁷²⁾, lassen sich somit auch nicht durch Verdünnen verteilen und niederschlagen.
- Polymere Pc mit dem Zentralmetallatom Eisen, die wegen ihrer Katalyseaktivitäten (Brennstoffzelle) von hohem Interesse sind, weisen gegenüber konz. Schwefelsäure hinsichtlich einer Demetallierung geringe Stabilität auf.
- Die Verwendung schlecht zu charakterisierender oder hochohmiger Träger setzt der technologischen Nutzung sowie der Reproduzierbarkeit zu enge Grenzen.

Nicht zuletzt die zumeist geringe Haftung der polymeren Pc auf den Trägern hat dazu geführt, daß sich die polymeren Pc als Elektrodenmaterialien nicht durchsetzen konnten⁺⁾ .

4.2. Prinzipielle Vorteile einer "in situ" erstellten Pc-Elektrode

Im vorangehenden Gliederungspunkt konnte gezeigt werden, daß aus den ex situ Methoden zur Herstellung von polyPc-Elektroden Nachteile erwachsen. Welche Vorteile bietet demgegenüber eine in situ Synthese, worunter i. f. eine Aufhebung von - Darstellung der Polymeren und Herstellung der Elektrode - verstanden werden soll.

⁺ Bei der BASF wurden die Untersuchungen an polymeren Pc Ende der sechziger Jahre eingestellt.

Bei einer in situ Synthese reagiert 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCB) aus der Gasphase mit Metallatomen der metallischen Oberfläche unter Bildung von polyMtPc-Schichten.

Da es sich um eine Gasphasensynthese handelt, unterliegt das Molekulargewicht nicht dem Einfluß eines Lösungsmittels oder dem Diffusionskoeffizienten in einer Schmelze.

In einer vorangegangenen Arbeit⁺ konnte gezeigt werden, daß die definierten Bedingungen der Synthese aus der Gasphase zu strukturell einheitlichen polyMt-Schichten führen, die besonders einheitlich durch Polymerisation von Octacyanphthalocyanin 14 zugänglich sind^(21,22).

Das Verfahren kann zudem auf die Verwendung hochohmiger Träger verzichten. Es liegt ohne materialverändernde oder materialermüdende Arbeitsschritt eine "gebrauchsfertige" Elektrode vor.

Die Möglichkeit, auch Träger wie Titan einsetzen zu können, weist zusätzliche Vorteile auf, die u.U. auch zu einer technologischen Nutzung der Elektroden führen können.

Erstens sind Titananoden seit längerem als besonders stabil bekannt; in feuchten maritimen Umgebungen sowie auch in modifizierter Form in Chloralkali-Elektrolysen sind sie selbst rostfreien Stählen überlegen⁽¹⁷³⁾.

Für poröse polyPc-Überzüge auf Titan tritt auch anodisch keine Korrosion auf. An etwaigen Fehlstellen schützt sich die Elektrode durch Passivierung^(173,184). Bei der Verwendung von z.B. Eisenträgern können bereits geringe Porositäten in der polyPc-Schicht zur anodischen Auflösung des Trägers führen.

⁺ Diese Arbeiten beziehen sich i.w. auf eine in situ Synthese von polyCuPc auf Kupferplatten. (187)

Zweitens liegt mit Titan in der oxidierten Form ein tetra-valenter Träger vor. In den Makrocyclus eingebautes Titan sollte aufgrund seiner Vierwertigkeit sowie den Reaktionsbedingungen zur Ausbildung intermolekularer Sauerstoffbrücken befähigt sein. Tabelle 11 enthält theoretische Daten, die einen Eindruck von der erhöhten Stabilität eines Schicht/Trägersystems vermitteln, wenn neben Physiosorptionskräften chemische Bindungen realisiert sind. Experimentell wurde bereits in der Diplomarbeit für nichtoptimierte Reaktionsbedingungen eine deutliche Stabilitätssteigerung der beschichteten Titan- gegenüber beschichteten Elektroden, ausgehend von di- und trivalenten Metallen wie Fe, Cu, Co und Nickel, aufgefunden.

Tabelle 11: Mittlere Reichweiten und Energien verschiedener Wechselwirkungen ⁽¹⁷⁴⁾.

Art der Wechselwirkung	mittl. Reichweite (nm)	mittl. Energie (kJ·mol ⁻¹)
Chemische Bindung	0,15	300
Wasserstoffbrücken	0,26-0,3	24
Induktion (Debye) kräfte	0,35-0,45	8
Orientierungskräfte	0,4 -0,5	4
Dispersionskräfte (Londonkräfte)	0,35-0,45	8

4.3. Methodik der Darstellung

4.3.1 Nitrilkomponente

Bei der "in situ" Synthese polymerer Phthalocyanine auf Metallträgern handelt es sich um eine Reaktion einer Nitrilkomponente (DCB, TCB, TCNE etc. siehe S. 34f) aus der Gasphase mit Metallatomen der Oberfläche von z.B. Metallblechen. Die Polymeren entstehen dabei als dünne Filme auf dem

Metall.

Als Nitrilkomponente kann prinzipiell jedes unzersetzt sublimierbare Di- bzw. Tetranitril eingesetzt werden. Für Dinitrile resultieren dabei auf Kupfer Filme monocyclischer Pc^(187,188).

Diese Arbeit beschäftigte sich vornehmlich mit Schichten ausgehend von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCB), da hierbei Filme polymerer Pc hoher Reinheit und Einheitlichkeit gebildet werden (siehe S. 55f sowie⁽²¹⁻²²⁾).

4.3.2 Metallbleche

Es wurden Titanbleche (99,6 % Goodfellow-Metals) der Abmessung 10 x 10 mm verwendet. Eine Musteranalyse enthält der experimentelle Teil (siehe S. 128).

Für die Mehrzahl der Umsetzungen wurde von polierten Titanblechen ausgegangen (DP-Methode, Firma Struers, Dänemark). Verschiedentlich wurden auch sandgestrahlte Bleche umgesetzt (Griffelstrahler, Edelkorund, Firma Bego, Bremen). In einzelnen Fällen wurden auch Gläser mit Titan besputtert bzw. bedampft. Alle Einzelheiten befinden sich im experimentellen Teil (S. 128).

4.3.3 Reaktionsgefäß

Zur Ausführung der Reaktion kamen die in Abb. 14 gezeigten Einwegreaktoren zum Einsatz.

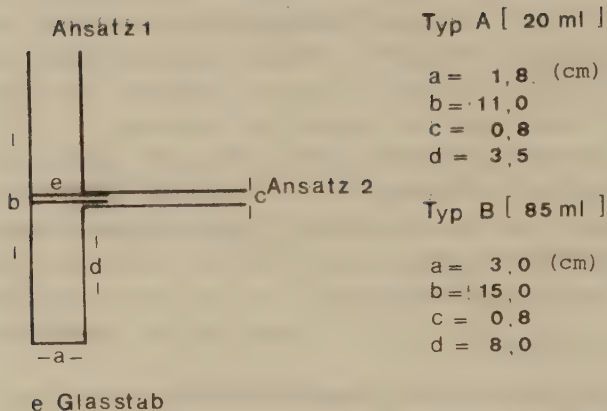


Abb. 14 Verwendetes Reaktionsgefäß

Das Design erlaubt eine reproduzierbare Anordnung der Metallbleche an einer zentralen Stelle des Reaktionsgefäßes. Dichtungsprobleme werden durch die Ganzglasausführung vermieden. Vakuum und Gasatmosphäre können extern vor der Reaktion am Ansatz e eingestellt werden.

Die Reaktion findet im geschlossenen, evakuierten Gefäßen im Umluftheizofen statt (Typ A). Es wurden Reaktoren, Typ B (80 ml Volumen) benutzt, wenn die zur Charakterisierung notwendigen Flächen (UV/VIS-Spektroskopie: 19 x 48 mm) für Typ A zu groß wurden.

4.4. Optimierung der Reaktionsbedingungen

4.4.1 Optimierungsziel

Ziel der Arbeit ist es, Reaktionsbedingungen aufzufinden, die eine Verwendung der Schichten polymerer Pc auf Titan-

blechen als Elektrode ermöglichen. Die polyPc-Elektroden verbinden die hohe Leitfähigkeit der Polymeren mit der elektrochemischen Redoxaktivität als Charakteristikum des Porphyrzinsystems⁽²⁸⁾. Neben einem guten Kontakt, einer mechanischen Stabilität, ist dabei besonders Stabilität im stromdurchflossenen Zustand gefordert. Die Schichten sollen möglichst hochmolekular sein, d.h. es wird eine Resistenz z.B. gegenüber konz. Schwefelsäure erforderlich sein. Der Ladungstransport durch die Schichten soll geringe Hemmung aufweisen und so die Verwendung der Elektrode als Redoxkatalysator ermöglichen.

4.4.2 Parameter der Optimierung

Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen auf die genannten Eigenschaften der Elektroden hin, muß sowohl die gezielte Variation der Reaktionsbedingungen der Nitril(TCB)polymerisation als auch die Vorbehandlung der Metall(Titan)oberfläche einschließen. Aus zeitökonomischen Gründen mußte dabei auf ein vollständiges "screening" verzichtet werden. Stattdessen wurde zunächst eine systematische gezielte Variation der folgenden Parameter vorgenommen:

- Reaktionstemperatur
- Reaktionszeit
- Menge an Tetracyanbenzol
- Variation der Nitrilkomponente

Hinsichtlich der Vorbehandlung der Titanbleche ist zwischen oxidschichtreduzierenden und oxidschichtbildenden Verfahren zu unterscheiden.

Es wurde der Einfluß folgender Vorbehandlungen untersucht:

- Thermochemische Vorbehandlung im Vakuum, an der Luft und im Sauerstoffstrom
- Elektrochemische Vorbehandlung in Schwefelsäure (Anodische Oxidation)

- Mechanische Vorbehandlung
- Ätzchemische Vorbehandlung

Zusätzlich wurde der Einfluß eines Katalysators (Harnstoff) sowie einer kumulativen Schichtenbildung getestet.

Bevor im Einzelnen auf die Ergebnisse der Untersuchung eingegangen wird (S. 69), soll die Art und Weise der Rückkopplung zwischen Schichtbildung und Optimierungsziel benannt werden.

4.4.3 Rückkopplung zwischen Optimierungsziel und Parametervariation

Als Routinemethode zur Untersuchung der Schichten wurde die cyclische Voltametrie eingesetzt. Außerdem wurden die Schichten durch stationäre Strom-Spannungskurven im unbelichteten und im belichteten Zustand charakterisiert.

Spektroskopisch wurden die polyPc-Schichten hauptsächlich durch UV/VIS-Spektroskopie in Lösung bzw. in Reflexion untersucht.

Nachfolgend sollen zunächst die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen vorgestellt werden.

5. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER POLYPC-SCHICHTEN

5.1. Begleitende spektroskopische Charakterisierung

Einer spektroskopischen Charakterisierung stehen neben den bereits geschilderten Problemen zur Charakterisierung der Substanzklasse selbst (s. S. 42) noch weitere grundsätzliche Probleme entgegen. Das Ziel der Optimierung (Stabilität und Unlöslichkeit) führt dazu, daß gerade die "interessanten" Proben sich einer Untersuchung als KBr-Preßling (IR-Spektroskopie) sowie in schwefelsaurer Lösung (UV-VIS-Spektroskopie) entziehen.

Prinzipiell geht diesen Untersuchungen in Transmission ein Ablösen der Polymeren von dem Träger voraus. Damit kann auch nur die Poly-Pc-Schicht, nicht aber der Kontakt untersucht werden.

Die oben genannten Gründe führten zu größeren Anstrengungen, die Kontakte (Titanblech/poly-Pc) oberflächenspektroskopisch zu untersuchen.

a. Infrarotspektroskopie wurde sowohl in gerichteter Reflexion ($\max \lambda \ 70^\circ$) als auch mithilfe einer modifizierten ATR-Methode (FMIR = Frustrated multiple internal reflexion) durchgeführt.

Die gerichtete Reflexion führt für die untersuchten Kontakte zu keiner Auflösung von Pc typischen Banden⁺. Die ungünstige Geometrie der Anordnung (PE Reflexionszusatz) führt dazu, daß gerade für Winkel nach 90° Streulicht auf den Detektor fallen kann. Bei Schichtdicken der Polymeren für welche die Eindringtiefe groß gegen die Schichtdicke ist⁺, führt dies zu sehr geringer Wechselwirkung und zu ungünstigen Signal/Rauschverhältnissen.

⁺ Die Eindringtiefen liegen im μ -Bereich, während die Schichtdicken im 1000 Å-Bereich liegen. Monomolekulare CO-Bedeckungen an Metallen werden für Winkel $\sim 89^\circ$ untersucht. Man beachte zusätzlich die hohe Absorption der Carbonylvalenzschwingung.

Mehrfachreflexionsmethoden (FMIR) erhöhen die Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung, setzen aber einen guten optischen Kontakt zwischen Probe und Kristall sowie einen genügend großen Unterschied der Brechungsindexe voraus.

Während letzteres bei Verwendung eines Thalliumbromid/jodid Mischkristalls (PE KRS 5) gegeben ist, konnte zwischen den spröden polyPc-Schichten und dem o.a. Kristall kein ausreichender Kontakt hergestellt werden⁺ (PE FMIR Zusatz Nr. 067660).

b. Ramanspektroskopische Untersuchungen der Schichten ergaben aufgrund der hohen Absorption der Polymeren keine Ergebnisse, da sich die polyPc bis zur Zerstörung erhitzen⁺⁺.

c. Oberflächenspektroskopische Methoden, wie ESCA oder APS, die vielfach auch an Pc mit Erfolg angewandt wurden⁽¹⁸⁹⁾, konnten im Rahmen der Arbeit nicht genügend berücksichtigt werden (s. 5.1.4), da der Universität solche Großgeräte nicht zur Verfügung stehen⁺.

Die aussagekräftigsten Ergebnisse wurden durch eigene Untersuchungen mithilfe der UV/VIS Reflexionsspektroskopie erhalten.

Zur Untersuchung der Textur der Schichten wurde auch die REM eingesetzt.

⁺ Es wurde zusätzlich ein polyCuPe/Kupfer Kontakt bei Perkin Ellmer (Hamburg) untersucht. Die Verwendung hochauflösender IR-Spektrometer (FT-IR) führt dabei zu einem besseren Ergebnis an speziellen polyCuPe-Schichten auf Kupfer.

⁺⁺ Für diese Untersuchung danke ich Herrn Dr. M. Mehnert (ehemals Institut für Spektroskopie, Universität Dortmund)

⁺ Auch auswärtige Kooperation führte nicht zum gewünschten Erfolg. (Prof. Chun, Universität Frankfurt, sowie Prof. Hirschwald, FU Berlin) Gedankt sei Dr. M. Mehnert, ehemals Spektroskopisches Institut der Universität Dortmund für die Aufnahme einiger ESCA Spektren.

5.1.1 UV-VIS- und IR-Spektroskopie in Transmission

Werden die Schichten der polymeren Pc von den Metallsubstraten mechanisch oder durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure abgetragen, so lassen sie sich als KBr-Preßling oder in schwefelsaurer Lösung mithilfe von UV-VIS- und IR-Spektroskopie auch in Transmission untersuchen⁺.

In der Diplomarbeit wurde diese Methode mit Erfolg eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß auf Kupfersubstraten Schichten metallhaltiger, polymerer Analoga des Octacyanphthalocyanins (s.S. 40) aufwachsen. Darüberhinaus zeigten NARABE et al.⁽¹⁷⁵⁾, daß in 80 µm dicken poly-Tetracyanethylenfilmen in der metallabgewandten Oberfläche noch Kupfergehalte von 18% gefunden werden. Metallatome sind demnach bei den gewählten Reaktionsbedingungen (400°C, 10⁻³ Torr) grundsätzlich in der Lage durch Schichten polymere N₄-Chelate zu diffundieren und an der Oberfläche mit Tetracyanbenzol oder Tetracyanethylen metallhaltige polymere Chelatsystem zu bilden.

Mithin sind an die spektroskopischen Untersuchungen drei Fragen geknüpft:

- Entstehen Phthalocyanine ?
- Entstehen polymere Phthalocyanine ?
- Sind die Phthalocyanine metallhaltig ?

Die Abbildung 15 und die Abbildung 16 zeigen Spektren, wie sie von abgelösten sowie abgetragenen Schichten auf Titanblechen erhalten werden. Die Tabelle 11a enthält die charakteristischen Absorptionen polymerer Phthalocyanine.

⁺ In letzter Zeit wurde in der Arbeitsgruppe Wöhrle versucht, auch den Kontakt polyPc-Mt Substrat in Transmission zu untersuchen. Das Verfahren setzt dünne Mt-Filme auf Glas- oder Quarzträger voraus. Diese Methode konnte in dieser Arbeit keinen Eingang mehr finden und ist Gegenstand einer anderen Promotion (A. Jahn, Universität Bremen).

Ein Vergleich zeigt zunächst, daß lösliche Schichten oligomerer Phthalocyanine darstellen. In Abhängigkeit der Synthesebedingung (s. Tab. 12) sind die Schichten vollständig löslich, in Anteilen löslich bzw. in konzentrierter Schwefelsäure werden keine löslichen Anteile mehr gefunden.

In Übereinstimmung mit der Literatur sind die beiden letzteren als polymere Pc anzusehen. Bei den hier gebildeten Schichten ist noch zusätzlich eine Absorption der Nitrilgruppen ($\nu_{\text{CN}} \sim 2225 \text{ cm}^{-1}$) vorhanden, die zu einer zusätzlichen Löslichkeitsverbesserung der Polymeren führen könnte.

Tab. 11a: Charakteristische Absorptionen polymerer Phthalocyanine⁽¹⁶⁹⁾ (H_2SO_4)

Verbindung	λ_{max} (nm)						
polyH ₂ Pc	747	698	662	628	490	390	
polyCuPc	735	696	666	630	490	390	
polyCoPc	728	694	666	328	491	390	
polyH ₂ Pc ^{a)}	745	699	663	625	495*	350*	290

a) in konz. H_2SO_4 abgelöste Schicht aus der Reaktion TCB, Titan (s. Spektrum, Abb. 15, S. 57).

* Schulter

Tab. 12: Löslichkeit der Schichten der Polymeren auf Titanblechen^{a)}.

Nr.	Geometr. vorh. Oberfläche (cm ²)	Vorbehandlung	TCB (mg)	Löslichkeit in DMF	spektrosk. in konz. H ₂ SO ₄
1	1	poliert	1	nein	nein
2	1	sandgestrahlt	1	nein	spektrosk.
3	25	poliert	25	nein	spektrosk.
4	1	sandgestrahlt	20	teilweise	ja

a) Reaktionsbedingung: 400°C, 24 Std. in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen

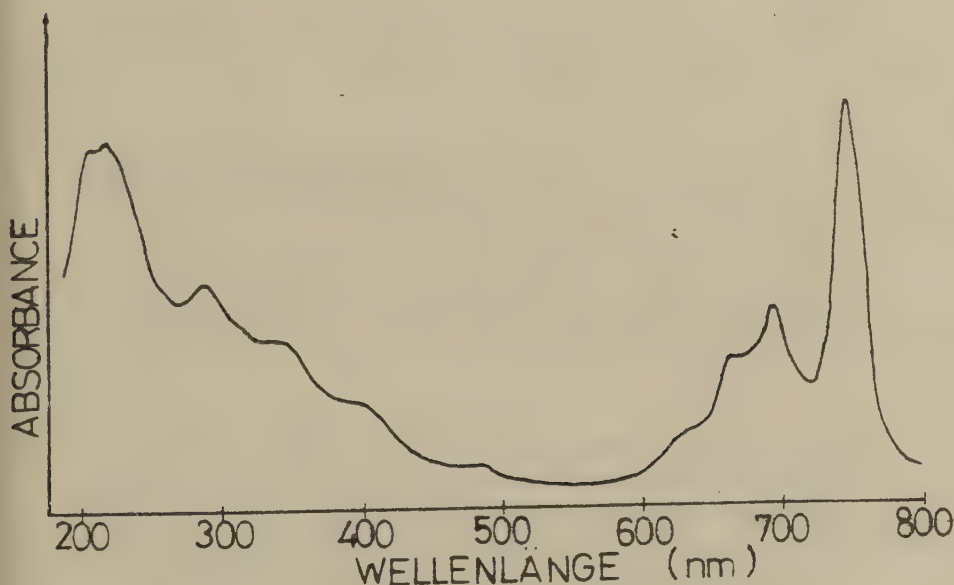


Abb. 15: UV/VIS-Spektrum in konz. H₂SO₄ abgelöster Schichten (Titanblech 25 cm² polierte Oberfläche, 20 mg TCB 24 Std., 400°C)



Abb. 16: IR Spektrum (in KBr) abgetragener Schichten.
(Titanblech 25 cm² Oberfläche, 20 mg TCB
24 std., 400 C)

Zur Zeit existieren noch keine konkreten Daten, die auf eine mittlere Molmasse oder einen Polymerisationsgrad der löslichen Probe schließen lassen⁺.

Vom Autor wurden in der Diplomarbeit einige andere Untersuchungen durchgeführt, auf die hier kurz hingewiesen werden soll.

⁺In der Arbeitsgruppe WÖHRLE wurden seit einiger Zeit Versuche zur Molmassenbestimmung (Dampfdruckosmometrie) bzw. zur Bestimmung des Polymerisationsgrades durchgeführt. (Endgruppentitration). Bislang konnten noch keine hier verwertbare Ergebnisse erzielt werden. Die Untersuchungen sind Gegenstand einer anderen Promotion. (U. MAROSE).

Läßt man verschiedene Mengenverhältnisse Tetracyanbenzol mit Kupferpulver reagieren, dann findet man die in Tabelle 12 wiedergegebene Situation. Das heißt, mit steigendem Nitrilangebot pro Metallzentrum steigt die Löslichkeit der gefundenen Produkte⁽²²⁾.

Führt man an polyCuPc-Schichten Widerstandsmessungen durch, so steigt der Widerstand der polyCuPc-Schichten überproportional zur Schichtdicke⁽²²⁾ (Tabelle 13).

Tab. 13: Schichtdicken und spezifische Leitfähigkeiten der auf Kupfer gebildeten polyCuPc-Schichten⁽²²⁾

TCB (mg)	Schichtdicke (µm)	Errechnete spez. Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1,6	0,25	10^{-4}
3,1	0,35	10^{-5}
4,4	0,46	10^{-7}

Die verschiedenen Beobachtungen führen zu folgenden Überlegungen und Ergebnissen.

- Vertikal zur Metalloberfläche wachsen Schichten polymerer Phthalocyanine auf. Relativ zu einer späteren Situation werden viele Metallzentren angeboten. Es resultieren bei Verwendung geringer Mengen an TCB polymere Pc, die unlöslich sind und eine gute Leitfähigkeit aufweisen.
- Mit zunehmender Schichtdicke - z.B. durch mehr Angebot an TCB - werden weniger Metallzentren vorgefunden. Es resultieren zunehmend Polymere geringeren Molekulargewichts. Diese weisen eine um mehrere Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit auf (s. Teil 2.1.1., S. 6ff.). Die Anzahl in konzentrierter Schwefelsäure löslicher Bestandteile nimmt zu.

Die Ergebnisse der Tabelle 12 sind somit wie folgt zu verstehen: Auf polierten Titanblechen werden mit 1 mg TCB Schichten polymerer Pc gebildet, die sich nicht in spektroskopischen Mengen in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Erst wenn große Elektroden (50 cm^2) mit entsprechend mehr Ni tril (25 - 50 mg) reagieren, lassen sich spektroskopisch verwertbare Mengen an Polymeren gewinnen.

Sandgestrahlte Bleche weisen bei gleichen Abmessungen eine größere wahre Oberfläche auf. Hier resultieren auch für Bleche der Abmessung 10 x 10 mm ablösbare Schichten der Phthalocyanine (10 mg TCB).

Das heißt, die Charakterisierung der Schichten durch UV/VIS- und IR-Spektroskopie gelingt nur an den Proben, die aufgrund des Optimierungsziels weniger interessant sind. Sie versagt bei polierten Metallträgern, die mit geringem Ni-hilangebot ($\sim 1 \text{ mg TCB}$) reagierten.

Vorstehend wurden drei Fragen aufgeworfen (S. 55). Ein Vergleich mit bekannten monocyclischen Phthalocyaninen sowie polymeren Phthalocyaninen (aus OctacyanPc und Metallsalz⁽¹⁶⁹⁾) zeigt, daß die ablösbaren Anteile Nr. 2/3/4 Tabelle 12 polymere Phthalocyanine darstellen. Mit den Ausführungen S. 59 darf gefolgert werden, daß die nicht löslichen Anteile der Schichten Polymere höheren Molekulargewichts sind.

Hinsichtlich Frage Nr. 3 S. 55 verbleibt ein Interpretationsspielraum, wie es auch schon im Abschnitt 3.3.2. S. 42 angezeigt wurde.

Aufgrund der bisherigen Kenntnis der Arbeitsgruppe sind die ablösbaren Schichten metallfrei. Die Größe des Titankations, seiner Elektronegativität sowie der Tatsache, daß DCB und TCB mit TitanIII (bzw. IV) chlorid zu metallhaltigen Pc abrea-gieren (s. S. 37ff), stehen aber in Widerspruch zur Bildung metallfreier Pc-Schichten.

Es muß also mit der besonderen Art der Gasphasensynthese zusammenhängen, daß grenzflächenferne Schichten metallfrei sind. Ein Vergleich der Verdampfungsenthalpien $\Delta H^{\circ}(298^{\circ})$ von Kupfer (80,7 kcal/mol)⁽¹⁷⁶⁾ und von Titan (112,3 kcal/mol)⁽¹⁷⁶⁾ zeigt, daß für Kupfer höhere Beweglichkeiten in der Schicht zu erwarten sind⁺. Die Überlegung führt zu metallhaltigen Schichten auf Kupferblechen, auch für dickere polymere Überzüge. Dies wird auch experimentell gefunden. Zweitens folgt daraus, daß auch auf Titan in der Nähe der Ti/pPc Grenzfläche metallhaltige polymere Pc aufwachsen. Die im Vergleich geringere Beweglichkeit von Titanzentren führt dann zur Bildung metallfreier Pc für dickere Schichten, wie auch experimentell durch UV/VIS- und IR-Spektroskopie abgelöster Schichten gefunden wird.

5.1.2 UV/VIS-Spektroskopie der polymeren Schichten in Reflexion

In Reflexion lassen sich auch die Schichten spektroskopieren, die sich durch die Unlöslichkeit der Untersuchung in Transmission entziehen. Aufgrund der Festigkeit der Pc ist gerade die UV/VIS-Spektroskopie in Reflexion geeignet. Die Methode wird in dieser Arbeit als qualitatives Hilfsmittel verstanden. Das heißt, eine quantitative Diskussion auf der Grundlage der sogenannten Kubelka-Munk-Funktion bleibt dabei ausgeklammert.

Die Abbildung 17 zeigt zunächst das Reflexionsspektrum eines beschichteten und eines unbeschichteten Titanblechs. Das Auftreten eines Maximums in der Nähe von 600 nm steht in Übereinstimmung mit Reflexionsspektren von Phthalocyaninen in der Literatur⁽⁷¹⁾.

⁺NARABE et al. korrelieren die Bildung metallhaltiger polyTCNE-filme zusätzlich mit einer Elektronegativität kleiner 1,9⁽¹⁷⁵⁾ (Titan: 1,5 Kupfer: 1,9)

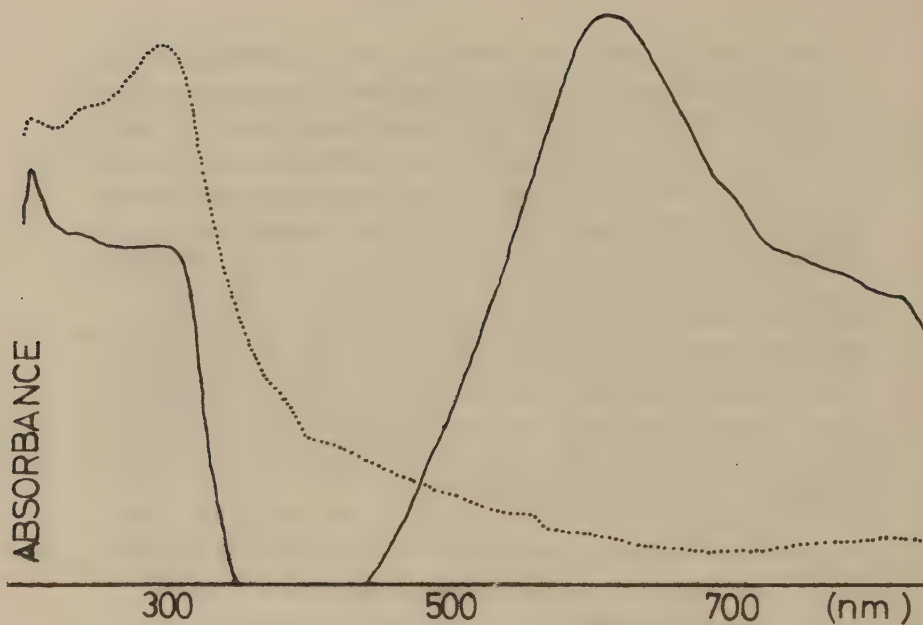


Abb. 17: Vergleich des UV/VIS-Reflexionsspektrums eines beschichteten — und eines unbeschichteten ... Titanblechs.

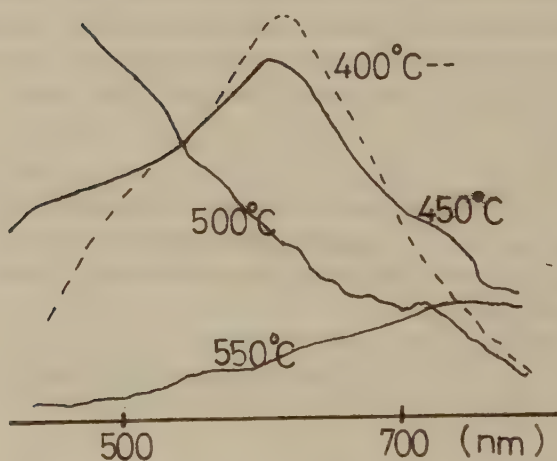


Abb. 18: Reflexionsspektren beschichteter Titanbleche für verschiedene Reaktionstemperaturen.

Reaktionsbedingungen (Abb. 17,18):

1 mg TGB/cm² polierte Ti-Platte, 24 h.

Die UV/VIS-Spektroskopie stellt damit ein Bindeglied zwischen den ablösbaren und den nicht ablösbaren Schichten dar. Zur Zeit kann dem Maximum bei 600 nm nicht wie in Transmission eindeutig ein elektronischer Übergang zugeordnet werden. Die Methode erlaubt aber eine qualitative Aussage über die Anwesenheit einer polyPc-Schicht.

Die Abbildung 18 zeigt die charakteristische Veränderung der polymeren Schicht aufgrund der angewandten Reaktionstemperatur. Bei 400° - 450°C wird ein ausgeprägter Peak zwischen 600 - 620 nm im Reflexionsspektrum gefunden. Für höhere Temperaturen verschwindet dieser Peak. Zur Interpretation verbleiben zwei Möglichkeiten. Entweder findet keine Reaktion mehr statt, es bilden sich keine Schichten oder die Temperaturen < 500°C führen zunächst noch zu polymeren Schichten, die aber im Verlauf der Reaktionsdauer abgebaut werden: Es entsteht eine mehr oder minder pyrolysierte Polymerelektrode.

Die elektrochemischen Messungen (s.S.69ff) und die DTA/DTG-Spektren an polymeren Pc favorisieren die letzt genannte Möglichkeit⁽⁸⁾.

Mithilfe der Reflexionsspektroskopie lassen sich darüber hinaus auch Veränderungen der Polymerschicht mit zunehmender Reaktionsdauer deutlich machen. Der charakteristische Peak bei ~ 600 - 620 nm wird im Zuge der Verdoppelung der Reaktionsdauer deutlich abgebaut (Abb. 19).

Die weitere Interpretation wird im Abschnitt 5 im Zusammenhang mit den elektrochemischen Messungen vorgenommen.

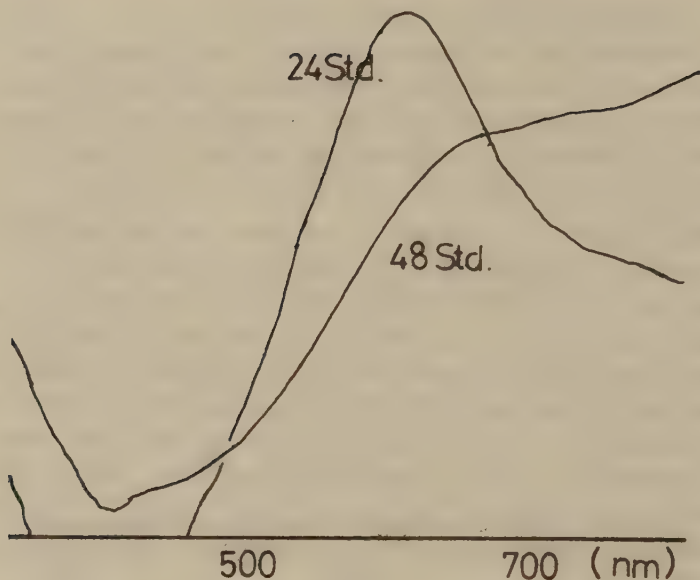


Abb. 19: UV/VIS-Reflexionsspektren beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 400°C.
Reaktionsbedingungen: 1 mg TCB/cm² polierte Titanplatten

5.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die auf Titan- und anderen Metallsubstraten gebildeten Schichten wurden auch mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei werden sehr drastische Texturunterschiede in Abhängigkeit des gewählten Metallsubstrats aufgefunden.

Die Schichten auf Titan erscheinen dabei relativ homogen und einheitlich. Schichten auf Kupfer wachsen in Form stäbchenförmiger Filznadeln auf (s. Abb. 20).

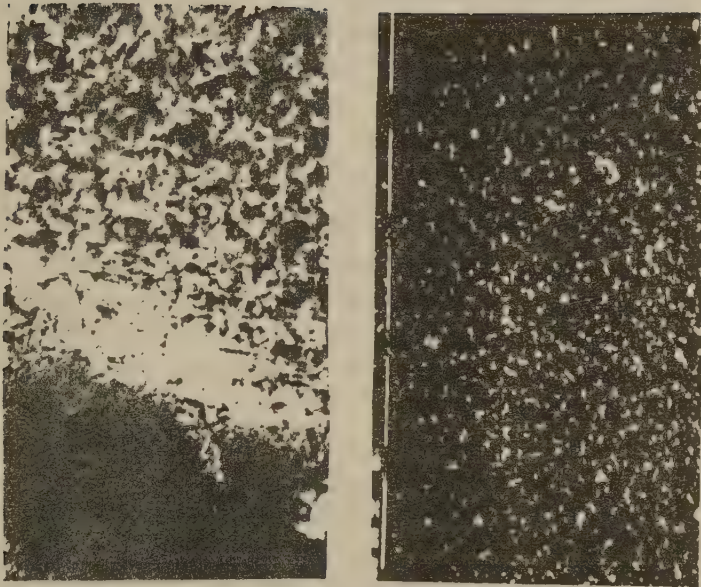


Abb. 20: REM-Aufnahmen beschichteter Bleche

(links: Kupfersubstrat; rechts: Titansubstrat).

Reaktionsbedingungen: 1 mg TCB/cm² polierte Platte
400°C, 24 h.

Die in der Diplomarbeit aufgefundene geringe elektrochemische Stabilität der polyCuPc-Kupfer Elektroden erfährt damit eine weitere experimentelle Unterstützung: Die große Porosität solcher Filzstrukturen erlaubt ein leichtes Unterwandern des Films durch Wasser bzw. eine Zerstörung des Films durch hohe Stromdichten an solchen "Fehlstellen".

5.1.4 Verschiedene andere Untersuchungen

- ESCA Spektren und Schichtdickenmessungen

Wie bereits einleitend vermerkt, konnten Methoden wie ESCA in dieser Arbeit routinemäßig nicht eingesetzt werden. Die probeweise (vergl. Fußnote S. 54) aufgenommenen ESCA-Spektren zeigen folgende Unterschiede für beschichtete bzw. unbeschichtete polierte Titanbleche auf:

- Der Titanpeak (460,5 eV) ist für unbeschichtete Proben intensiver und entspricht energetisch einer Ti-Bindungsenergie im vierwertigen Zustand⁽¹⁸⁰⁾.
- Der Stickstoffpeak (400,9 eV) ist für die beschichteten Proben intensiver.
- Der Sauerstoffpeak (534 eV) zeigt eine Aufspaltung (534,1 und 532,3 eV) für unbeschichtete Platten.

Die ESCA Anregung (Röntgenanregung) erfaßt Schichten von $\sim 30\text{\AA}$ Tiefe. Aufgrund der orientierenden Schichtdickemessungen (s.S. 67) ist die Anregungstiefe u_m mindestens eine Größenordnung geringer. Sie erfaßt nicht mehr die unterliegende Ti-Substratschicht.

Es darf somit gefolgert werden, daß die polymere Schicht titanhaltig ist. (Damit ist aber nicht gleichzeitig zu folgern, daß die entsprechenden Pc metallhaltig sind). Titan und Sauerstoff liegen in der Schicht in jeweils energetisch sehr ähnlichen bzw. in jeweils nur einem Bindungszustand vor⁺. Die unbeschichtete Titanfläche weist dem gegenüber mindestens zwei verschieden gebundene Sauerstoffspezies auf. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse stehen mit einer polyPc-Schicht in Übereinklang.

Schichtdickemessungen wurden an beschichteten Kupferblechen sowie an beschichteten Ti- (und Cu-) Glassubstraten durchgeführt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 14.

⁺ In Zusammenhang mit der Literatur liegt Titan in einem vierwertigen Zustand und der Sauerstoff des beschichteten Blechs als O^{2-} -abgebundener Gittersauerstoff vor. Die unbeschichteten Bleche enthalten Sauerstoff zusätzlich in Form von OH-Gruppen und/oder chemisorbiertem Wasser^(183, 190)

Tab. 14: Schichtdicken einiger polyPc-Schichten auf verschiedenen Substraten (21)a

Substrat	TCB Menge (mg/cm ²)	Schichtdicke (μ m)
Cu- pol. Blech	0,8	0,25
Cu- pol. Blech	1,6	0,35
Cu- pol. Blech	2,2	0,46
Ti, aufgesputtert		
Glassubstrat	2,0	0,22

a) Reaktion: 400 C, 24 Stunden

Hinsichtlich der beschichteten Titansubstrate muß auf folgenden Sachverhalt aufmerksam gemacht werden:

Geht man von einer ursprünglichen Schichtdicke der aufgesputterten Ti-Schicht von 250 Å aus, wird nach einigen Monaten eine Gesamtschichtdicke von 600 Å durch Reaktion mit Sauerstoff aufgefunden. Dabei ist deutlich ein Metallspiegel von der Rückseite durch das Glas zu beobachten.

Nach der Reaktion mit TCB (400°C, 2 mg TCB/cm², 24 Std.) wurde eine Gesamtdicke von 2200 Å aufgefunden. Der Metallspiegel ist nach der Reaktion nicht mehr zu beobachten. Die Schicht wirkt optisch einheitlich und ist in der Durchsicht grün/blau⁺. Das metallische Titan hat abreagiert.

⁺ Für Kupfer/Glassubstrate wird auch bei Kupferschichten von 100 Å noch nach der Reaktion ein Kupferspiegel beobachtet.

5.1.5 Aussagen der spektroskopischen Untersuchungen

Bevor auf die elektrochemischen Messungen eingegangen wird, sollen die wesentlichen Ergebnisse dieses Abschnittes kurz zusammengefasst werden:

1. Die in situ auf Titanoberflächen gebildeten Phthalocyanine sind polymere Phthalocyanine.
2. Aufgrund der Reaktion wandert Titan sowohl durch dünne Oxidschichten als auch durch die gebildeten polyPc-Schichten und wird während der Reaktion verbraucht.
3. Auch die dabei resultierenden unlöslichen Polymerschichten sind polymere Phthalocyanine.
4. Fern der ursprünglichen Oberfläche werden lösliche metallfreie Phthalocyanine geringeren Molekulargewichts gebildet. Die Bildung solcher Schichten kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen verhindert werden.

5.2. Elektrochemische Untersuchungen der polyPc-Schichten

5.2.1 Untersuchungsmethode und Versuchsaufbau

Die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erstellten polyPc-Schichten wurden mithilfe der Dreiecksspannungsmethode potentiostatisch untersucht.

Durch Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode und Registrierung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms wird eine quasistationäre Strom-Spannungscharakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion erhalten (Cyclische Voltammetrie). Voraussetzung ist dabei, daß die Potentialanstiegszeiten langsam genug sind, um die Einstellung quasistationärer Zustände zu ermöglichen. Die potentiostatische Meßanordnung ist der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen.

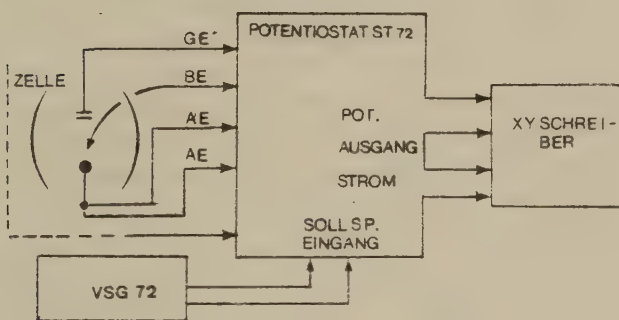


Abb. 21 Schaltbild der potentiostatischen Dreiecksspannungsmethode

In dieser Arbeit wurden Potentialanstiegs-Zeiten von 10 mV/sec gewählt. Der Elektrolyt wurde gerührt. Es wurde die

in Abbildung S.105 gezeigte elektrochemische Störmungs-
apparatur verwendet. Mithilfe der Dreiecksspannungsme-
thode (Cyclische Voltammetrie) wird ein Dreiecksspannungs-
diagramm (Voltamogramm) erhalten. (s. Abb. 22)

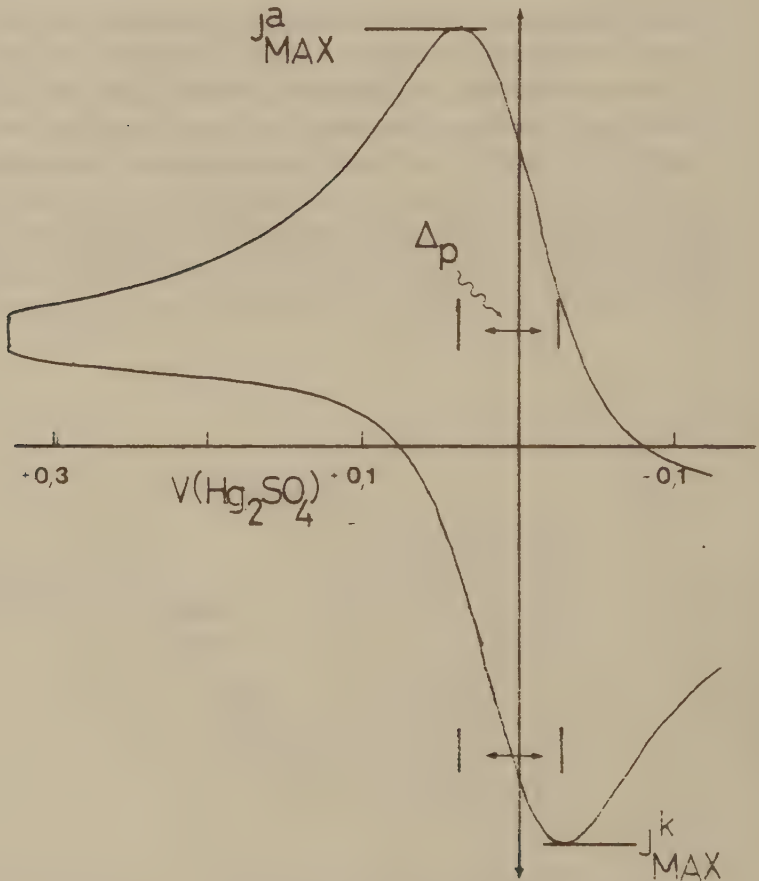


Abb. 22: Dreiecksspannungsdiagramm einer polyPc Titan-
elektrode. (Nr. 19 Tabelle 15)

Dem Dreiecksspannungsdiagramm (Voltamogramm) werden die folgenden Meßdaten entnommen:

- Die Potentialdifferenz Δp der resultierenden Stromdichtenmaxima, als Maß für die Re- bzw. Irreversibilität des Redoxvorgangs an der Elektrode (vgl. S. 102).
- Die Stromdichten J_A und J_K im Maximum des Stromdichte-Potentialverlaufs, als Maß für die pro Flächen- und Zeiteinheit durchtretender Ladungsträger.

Damit liegen für die jeweilige Elektrode Kenndaten vor. Die Auswertung der Voltamogramme erfaßt sowohl die Kenndaten des 1. Cyclus als auch die Kenndaten eines repräsentativen weiteren Cyclus (10. Cyclus).

Alle Messungen wurden in Stickstoff gespültem Elektrolyten ($1 \text{ n K}_2\text{SO}_4$; $1 \text{ mM Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ (Weitere Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen). Das Auftreten von eng beieinanderliegenden ($\sim 80 - 100 \text{ mV}$) Stromdichtepeaks ist nach FAULKNER⁽⁴²⁾ eine Eigenschaft des Phthalocyaninringsystems (vgl. S. 16).

An unbeschichteten Titanelektroden werden solche Stromdichtepeaks nicht gefunden. Hier resultiert eine sehr geringe Redoxaktivität (vgl. S. 101). Die Dreiecksspannungsmethode ist demnach geeignet, die Bildung der Schichten polymerer Phthalocyanine zu kontrollieren und wurde deswegen als Routineuntersuchungsmethode der beschichteten Elektroden eingesetzt.

5.2.2 Versuchsergebnisse

Die Kenndaten der einzelnen in dieser Arbeit präparierten und untersuchten Elektroden sind in Tabelle 15 aufgeführt. Der Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen auf die elektrochemischen Eigenschaften wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der höheren Übersichtlichkeit werden an den jeweiligen Stellen die dabei wesentlichen Kenndaten in graphischer oder tabellarischer Form noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 15: Elektrochemisches Verhalten beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit von der Synthesebedingung ($V = 10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$)

Nr.	Vorbehandlung der Metallsu- strate	Reaktion (mg) O_2 C Std. TCB	Δp (mV)	1. Cyclus		Δp		10. Cyclus	
				Anodisch	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch
1	Poliert (P)	(1) 300	80	129	130	99	114	132	
2	Poliert	(1) 400	98	160	190	170	175	149	
3	Poliert	(1) 450	445	66	66	332	72	61	
4	Poliert	(1) 500	233	78	81	180	253	227	
5	Poliert	(1) 550	98	157	142	165	260	242	
6	Poliert	(1) 400	80	149	143	78	152	142	
7	Poliert	(1) 400	Stromdichten $8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$						
8		(1) 400	2						
9		(1) 400	5	114	123	212	109	106	
10		(1) 400	10	97	97	330	86	96	
11		(1) 400	48	101	101	150	99	97	
12		(2) 400	24	85	136	142	114	135	
13		(8) 400	24	115	126	245	122	129	
14		(16) 400	24	107	116	232	86	71	
15	P 24 VB	(1) 400	0,5	88	78	./.	./.	75	
16	P 24 VB	(1) 400	1	117	114	95	108	109	
17	P 24 VB	(1) 400	2,5	75	123	85	116	108	
18	P 24 VB	(1) 400	10	70	134	80	135	126	

Fortsetzung Tabelle 15

19	P 24 VB	(1) 400	24	88	131	131	117	109	117
20	P 5 VB	(1) 400	24	110	247	263	135	211	230
21	P geätzt HCl	(1) 400	24	202	124	124	188	100	126
22	P geätzt KA	(1) 400	24	70	110	107	75	113	109
23	P 24 VB	(1) 400	5	110	265	285	180	214	250
24	P, Harnstoff	(1) 400	24	85	130	127	96	126	131
25	P, Harnstoff	(1) 300	24	85	130	127	96	126	131
26	P, Harnstoff	(1) 400	12	235	72	76	235	70	79
27	P VB24, geätzt	(1) 400	24	170	96	113	113	87	104
28	P, Kumulativ 2x	((1) 400	24)	143	152	117	143	156	127
29	P, Kumulativ 3x	((1) 400	24)	78	100	99	100	110	115
30	P, VB 24	(1) 400	5	110	265	285	180	214	250
31	P, Argon	(1) 400	24	70	221	218	75	253	253
32	P, KA, 2 V	(1) 400	24	110	136	133	113	133	150
33	P, KA, 5 V	(1) 400	24	110	124	124	100	119	140
34	P, KA, 10 V	(1) 400	24	138	110	105	145	100	95
35	P, KA, 500 Å	(1) 400	24	185	70	75	195	75	78
36	P, KA, 1000 Å	(1) 400	24	175	82	85	163	93	101
37	P, KA, 5000 Å	(1) 400	24	163	98	107	200	85	107
38	P, KA, 10000 Å	(1) 400	24	88	104	100	90	109	106
39	Keine	(1) 400	24	98	152	152	120	114	122
40	800er Sandpapier	(1) 400	24	123	100	101	160	101	99
41	SG 250	(1) 400	24	66	260	263	80	282	256

Fortsetzung Tabelle 15

42	SG 250, 50	(1) 400	24	100	266	276	106	251	270
43	SG 250, 50 PB	(1) 400	24	125	293	315	160	276	309
44	SG 250, 50	(0,5) 400	24	68	257	260	88	244	244
45	SG 250, 50	(2) 400	24	85	250	263	110	237	250
46	SG 250, 50	(4) 400	24	130	237	256	120	270	302
47	SG 250, 50	(10) 400	24	65	117	114	75	123	127
48	SG 250, 50	(20) 400	24	65	110	116	73	123	127
49	SG 250, 50	(30) 400	24	103	94	97	150	77	86
50	SG, geätzt KA	(1) 400	24	63	254	264	68	250	257
51	SG, geätzt HCl	(1) 400	24	100	127	127	120	112	120
52	Blind P 300	300	24				$8\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
53	Blind P 350	350	24				$8\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
54	Blind P 400	400	24				$20\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
55	Blind P 450	450	24				$60\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
56	Blind P 500	500	24				$30\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
57	Blind P	./.					$8\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
58	Blind SG 250, 50	400	24				$60\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
59	Blind Pt	./.							
60	P, TCP	(1) 400	24	86	338	266	95	385	390
61	P, TCP	(1) 500	24	400	81	65	500	81	80
62	P, TCNE	(1) 400	24	53/60	53/77	Vier Stromwellen, keine Veränderung	148	154	143
				79	162	162			

63	P, TCT	(1)	400	24	600	61	81	700	61	81
64	P, DCN	(1)	400	24	255	113	84	400	99	74
65	P, TCN	(1)	400	24	283	69	81	430	48	48
66	P, DCB	(1)	400	24	210	120	110	260	100	95

Die theoretische Vorstellung der energetischen Situation an einer Pc/Halbleiterelektrode nach GERISCHER⁽⁹⁸⁾ (S. 18) sowie die wesentlichen Voraussetzungen für den Ladungstransport an Halbleiterelektroden wurden in einem vorangegangenen Abschnitt (S. 27f) bereits behandelt und sollen hier nicht wiederholt werden. Soweit im Text von den in 2. genannten Vorstellungen Gebrauch gemacht wird, ist dies durch einen Hinweis auf die jeweilige Stelle gekennzeichnet.

5.2.2.1 Einfluß einiger grundlegender Parameter

5.2.2.1.1 Reaktionstemperatur

Aufgrund der in dieser Arbeit angewandten Synthese der polymeren Schichten aus der Gasphase der entsprechenden Nitrile ist prinzipiell eine untere Temperaturgrenze mit der Verdampfungstemperatur der jeweiligen Nitrilkomponente gegeben. Zudem zeigten Arbeiten für Metalle wie Kupfer, Kobalt, Eisen und Nickel, daß unterhalb von 300°C nur geringe Reaktionsbereitschaft mit TCB vorhanden ist. Der obere Bereich der Reaktionstemperatur ist durch die Zersetzungstemperatur der Tetranitrile (z.B.: TCNE $\sim$ 600°C⁽¹⁸⁶⁾) und den Abbaubeginn der Polymeren durch Pyrolyse gegeben⁺.

Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die elektrochemische Aktivität wurde deshalb im Bereich von 300°C - 600°C untersucht. Das Ergebnis der Untersuchung ist graphisch in der Abbildung 23 wiedergegeben.

⁺ Vergleichend liegt nur der Temperaturbereich des thermischen Abbaus für die entsprechenden pulverförmigen Proben vor: monocyclische Pc $\sim$ 450°C - 500°C (Vakuum)
polymere Pc $\sim$ 350°C - 400°C

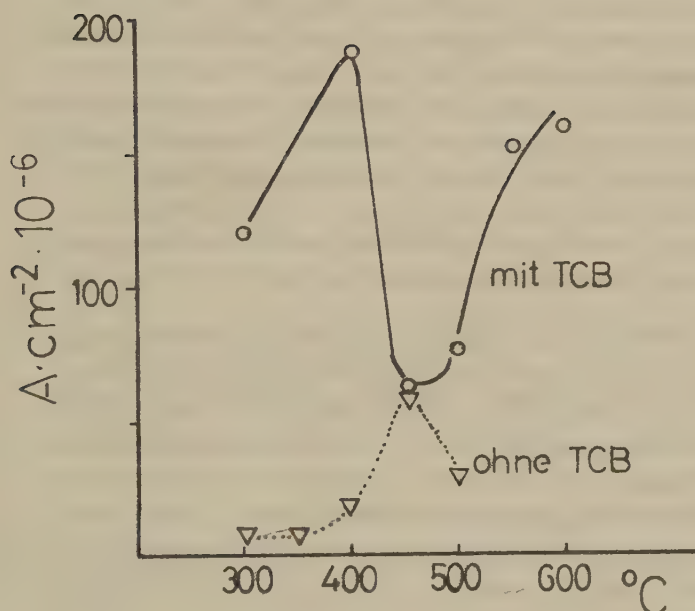


Abb. 23: Anodische Stromdichten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Dabei muß bei den angewandten Temperaturen auch mit einer Veränderung des Titanträgers gerechnet werden. Solche Veränderungen können je nach Vakuum auch schon bei sehr milden Bedingungen ($\sim 250^{\circ}C$) auftreten⁽¹⁸⁵⁾.

Sie umfassen im wesentlichen einen gegenseitigen Lösungs-

prozeß von Titan und Sauerstoff⁺, die in einer Veränderung des stöchiometrischen Verhältnisses im gebildeten TiO_x resultieren (185,185)

Um den Einfluß solcher Veränderungen auf die elektrochemischen Eigenschaften zu testen, wurden für die jeweilige Reaktionstemperatur "Blindwerte" erstellt. Dabei handelt es sich um identisch behandelte Titanbleche, die im Reaktionsgefäß ohne Nitrilzugabe unter sonst gleichen Bedingungen getempert wurden. Die Abbildung 23 enthält die Meßwerte zum Vergleich zwischen beschichteten und getemperten unbeschichteten Titanblechen (durchbrochene Kurve).

Systematisch müssen vor allem vier Möglichkeiten eines Temperatureinflusses diskutiert werden:

1. Die Temperatur hat Einfluß auf die TCB-Polymerisation hinsichtlich der Änderung der Reaktivität des TCB, ohne den Träger physikalisch oder chemisch zu ändern.
2. Die Temperatur verändert physikalische Eigenschaften des Trägers, ohne die Reaktivität der Trägersoberfläche gegenüber TCB grundsätzlich zu ändern.
3. Die Temperatur verändert neben den physikalischen Eigenschaften des Trägers auch die Reaktivität der Trägersoberfläche.
4. Die Temperatur ruft Veränderungen in der bereits gebildeten polyPc-Schicht hervor.

⁺ Sauerstoff liegt als Adsorbat, in oxidischer Form gebunden, wie auch frei im Reaktionsgefäß, vor. Der Partialdruck des Letzteren beträgt $2 \cdot 10^{-4}$ Torr, entsprechend befinden sich noch $2,4 \cdot 10^{-10}$ Mol O_2 im abgeschmolzenen Reaktionsgefäß (Näherung für das ideale Gas). Unter der Annahme dieser Restsauerstoff würde vollständig verbraucht werden, können damit bestenfalls TiO_2 -Schichtdicken im Bereich $1 \text{ \AA/cm}^2$ aufgebaut werden; der Restsauerstoffeinfluß ist hinsichtlich einer Veränderung der Schichtdicke des TiO_x zu vernachlässigen.

Die Möglichkeiten 1. - 4. lassen sich nur schwer separat diskutieren, da sie auch im Zusammenhang einwirken können. Auf Grundlage der Meßwerte erscheint es aber möglich, bestimmte Temperaturbereiche anzugeben, für die die Tatbestände 1. bis 4. alternativ realisiert werden.

Betrachten wir zunächst den Temperaturbereich bis 400°C . Im Temperaturbereich bis 400°C überwiegt der Einfluß der Temperatur auf die Reaktivität des Tetranitrils. Während sich die elektrochemischen Eigenschaften unbeschichteter Titanbleche zwischen 300 und 400°C nur wenig ändern, kommt es zu einer merklichen Änderung der elektrochemischen Eigenschaften der beschichteten Titanbleche aufgrund der beginnenden polyPc-Schichtbildung.⁺

Bei 450°C liegt trägerseitig ein relatives Maximum des anodischen Stromdichtepeaks vor, während die elektrochemischen Meßwerte an den beschichteten Titanblechen ein relatives Minimum aufweisen. Im UV/VIS-Reflexionsspektrum beschichteter Titanbleche ist bei 450°C Reaktionstemperatur noch keine wesentliche Verschiebung festzustellen. Ein dritter Temperaturbereich beginnt bei Temperaturen oberhalb von $450 - 500^{\circ}\text{C}$. Anhand der UV/VIS-Reflexionsspektren liegen hier keine polyPc-Schichten mehr vor (vgl. S. 61).

Somit sollte sich eine Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften i.w. mit einem Temperaturbereich $\sim 400^{\circ}\text{C}$ beschäftigen. Für geringere Temperaturen verringert sich der Ladungsdurchtritt an der Elektrode; für höhere Temperaturen liegen keine Schichten polymerer Phthalocyanine vor.

⁺ Für polyCuPc wird eine Steigerung der Ausbeute um etwa 45 % gefunden, wenn die Reaktionstemperatur von 300°C auf 400°C erhöht wird. (21)

5.2.2.1.2 Reaktionsdauer

Läßt man TCB bei 400°C auf Kupferplatten einwirken, so stellt sich bereits nach wenigen Minuten ein Farbwechsel ein. Mit leichter verdampfenden Tetrannitrilen wie TCNE wird eine Farbveränderung bereits bei Raumtemperatur beobachtet⁽¹⁷⁵⁾. Für Titan als Metallsubstrat werden solche Farbwechsel erst nach Stunden erzielt.

In Übereinstimmung mit diesen (recht groben) Beobachtungen tritt eine merkliche Oxidation/Reduktion von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ erst ein, wenn die Titanbleche für länger als fünf Stunden reagieren durften. Bleche, die nur ein oder zwei Stunden reagierten, weisen elektrochemisch ein Verhalten auf, daß man auch bei unbeschichteten Titanblechen findet (vgl. auch 5.2.2.4 Blindwerte).

Beziehn wir uns auf die im Abschnitt - Reaktionstemperatur - aufgefundene optimale Temperatur von $\sim 400^\circ\text{C}$ wird das Maximum hinsichtlich der Dauer der Reaktion etwa bei 24 - 48 Std. liegen. Bei einer Reaktionsdauer von 48 Std. werden im UV/VIS-Reflexionsspektrum Veränderungen beobachtet, die auf einen pyrolytischen Abbau schließen lassen. Fügt man beide Ergebnisse zusammen, so ergibt sich eine optimale Reaktionsdauer von 24 Stunden (vgl. Nr. 2 sowie 7 - 11, Tabelle 15).

5.2.2.1.3 Nitrilkomponente

Die bisherigen Untersuchungen fanden ausschließlich ausgehend von TCB als Nitrilkomponente statt. Mit 1,2-Dicyanbenzol (DCB) sowie Dicyannaphthalin (DCN) standen zwei weitere unzersetzt sublimierbare Nitrile zur Verfügung (vgl. S. 44). Ausgehend von DCB bzw. DCN, sollten sich Schichten monocyclischer Phthalocyanine bilden⁽¹⁷⁷⁾.

Um den Einfluß weiterer Heteroatome im Liganden zu testen,

wurden vergleichsweise zur Bildung von polyPc-Schichten, ausgehend von TCB, auch polyTCP-, polyTCT-Schichten, ausgehend von Tetracyanpyrazin (TCP) und Tetracyanthiophen (TCT) untersucht. Auch die Bildung polymerer Schichten der homoaromatischen Tetranitrile Tetracyannaphthalin (TCN) und Tetracyanethylen (TCNE) wurden untersucht. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 15, Nr. 59 - 65.

Hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften konnte auf Grundlage der Kenndaten folgende Reihenfolge ermittelt werden:



Die Stromdichten an unbeschichteten polierten (unter Reaktionsbedingungen: 400°C, 24 Std., 10⁻³ Torr) Titanblechen liegen bei 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (kathodisches Potential -200 mV/ Hg_2SO_4 ; vgl. Tabelle 15, Nr. 53).

Für die, ausgehend von heteroaromatischen Tetranitrilen TCP und TCT, gebildeten Polymerschichten werden Stromdichten im peak von $\sim 40 - 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachtet. Unter Zugrundelegung des GERISCHER-Modells (S. 18) werden somit auch, ausgehend von den anderen Tetranitrilen Oberflächenzustände erzeugt, die eine Reduktion/Oxidation des Eisencyanids erlauben,

Die entsprechende peak-Separation ist mit ~ 400 mV stark vergrößert. Die Reaktion ist an solchen Elektroden stark getrennt.

In abgeschwächter Form gilt diese Aussage auch für Schichten, die ausgehend von TCN und DCN gebildet wurden.

PolyTCNE-Schichten weisen demgegenüber relativ verbesserte Kenndaten auf. Dieses Ergebnis korreliert mit Untersuchungen von NARABE⁽¹⁷⁵⁾. BERLIN et al. favorisierten eine dem polymeren Phthalocyanin analoge Polytetraazaporphin-Struktur⁽¹⁶⁸⁾.

Ein Polymereffekt tritt nur für TCB / DCB auf.

Für die vorliegende Arbeit, also auch hinsichtlich der elektrochemischen Kenndaten, sind die aus anderen (als TCB^+) Tetranitrilen gebildeten polymeren Überzüge nur von vergleichendem Interesse. Die weiteren Umsetzungen beziehen sich deswegen ausschließlich auf Reaktionen von Titanblechen mit Tetracyanbenzol (TCB). Hierbei wurden polymere Phthalocyanine (vgl. S. 55f) in einer vergleichsweise übersichtlicheren Reaktion gebildet. Zudem resultieren Polymere hoher Einheitlichkeit^(22,21)

5.2.2.1.4 Mengenverhältnis von Tetracyanbenzol mit geometrischer Metalloberfläche

Bei sorgfältiger Politur der Titanoberfläche mit Diamandpasten (vgl. experimentellen Teil, S. 136), kann die wahre Oberfläche als konstant angesehen werden, da reproduzierbare Oberflächenverhältnisse geschaffen werden. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion zwischen der Metalloberfläche und dem TCB, werden somit durch die Zugabe von TCB verändert.

Die Tabelle 16 enthält die Kenndaten der mit verschiedenen Mengen Tetracyanbenzol beschichteten Titanbleche.

+ Das Ergebnis hält auch für sandgestrahlte Titanbleche.

Tabelle 16: Elektrochemisches Verhalten beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit zur eingesetzten TCB-Menge^a

Nr.	TCB (mg)	Anodische Kathodische ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Stromdichten
	1	175	149
	2	114	135
	8	122	129
	16	89	71

^a Die Umsetzung bezieht sich auf eine Reaktionstemperatur von 400°C und eine Reaktionszeit von 24 Stunden.

Die besten elektrochemischen Eigenschaften werden bei Zugabe von 1 - 2 mg TCB erzielt. Die Ergebnisse des ersten Cyclus sind repräsentativ, nach 10 Cyclen wird dieselbe Reihenfolge mit vergrößerten Unterschieden gefunden. Die mit größeren Nitrilmengen aufgetragenen polyPc-Schichten weisen noch geringere mechanische Stabilität auf. Sie lassen sich im Tesafilmtest ablösen⁺. Das Ergebnis wird im Zusammenhang mit den Untersuchungen der Variation der Nitrilmenge an sandgestrahlten Titanblechen diskutiert.

⁺ Eine Variation der Nitrilmenge wurde auch an sandgestrahlten Blechen durchgeführt. Die dort gefundenen Ergebnisse sind sehr deutlich, mit 20 - 30 mg TCB wird sogar Löslichkeit der Schichten in Dimethylformamid aufgefunden. Die gesteigerte Löslichkeit geht mit einer Verringerung der Stromdichten einher

Wird handelsüblicher Tesafilm gegen eine beschichtete Elektrode gedrückt, kann durch Abziehen des Films und optische Kontrolle ein erster Anhaltspunkt für die Adhäsion der Schichten auf dem Substrat genommen werden.

5.2.2.2 Vorbehandlung der Titanbleche

5.2.2.2.1 Mechanische Vorbehandlung

Bei gleichbleibender Nitrilmenge läßt sich die Reaktivität der Titanbleche durch eine Vergrößerung der wahren Oberfläche erzielen. Eine solche Vergrößerung erhält man beispielsweise durch ein Sandstrahlen der Bleche.

Vergleichend wurde auch die Schichtbildung, ausgehend von lediglich entfetteten sowie mit Sandpapier feinerer Körnung (800) behandelten Blechen, untersucht. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 17.

Tabelle 17: Stromdichten beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit zur mechanischen Vorbehandlung^a

Vorbehandlung	Anodische Stromdichte ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Kathodische Stromdichte ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
poliert	175	145
sandgestrahlt 250 μ	282	256
sandgestrahlt 250 μ + 50 μ	251	270
sandgestrahlt 250 μ + 50 μ + PB	276	309
geschliffener, Sandpapier 800er Körnung	101	99
Mechanisch unbehandelt	114	122

^a Reaktionsbedingungen: 400°C, 1 mg TCB, 24 Std.

10. Cyclus, vgl. Tabelle 15

Aus Tabelle 17 läßt sich folgende Reihenfolge sinkender Aktivität ablesen: SG/PB > SG 250 ~ SG 250/50 > poliert > Sandpapier ~ unbehandelt.

Wie zu erwarten, weisen die sandgestrahlten (SG) beschichteten Titanbleche größere Stromdichten als polierte beschichtete Titanbleche auf. Auf Grundlage der in Abschnitt 5.2.2.4 untersuchten Stromdichten an unbeschichteten Titan-

blechen, wird der Effekt auf die größere "wahre" Oberfläche der sandgestrahlten Titanbleche zurückgeführt und ist somit nicht ein direkter Effekt einer verbesserten Schichtenbildung.

Während die Körnung des Strahlmittels (Al_2O_3 250 μ und Al_2O_3 50 μ) zu keiner relevanten Veränderung der Meßwerte Anlaß gibt, tritt eine Veränderung bei sandgestrahlten beschichteten Titanblechen, die noch zusätzlich mit Perl-
ablast (Abk. PB) behandelt wurden, auf.

Laut Herstellerangaben handelt es sich um 50 μ große Kunststoffkügelchen, die zu einer Einebnung der beschossenen Metallfläche unter Verdichtung des Materials führen. Dieses Ergebnis läßt sich mit einer unter den Reaktionsbedingungen (1 mg TCB) optimalen "Rauhigkeit" der so geschaffenen Oberfläche interpretieren.

Als weiteres Ergebnis bleibt festzuhalten, daß auf eine Vorbehandlung durch Polieren oder Sandstrahlen nicht verzichtet werden kann. Unbehandelte Titanbleche reagieren deutlich schlechter.

An sandgestrahlten Titanblechen wurde aufgrund der vergrößerten Oberfläche eine zusätzliche Variation der Nitrilmenge durchgeführt (vgl. S. 23). Im Vergleich zu entsprechenden Untersuchungen an polierten Titanblechen, wurden dabei auch noch sehr gute elektrochemische Eigenschaften für größere TCB-Mengen gefunden (siehe Abb. 24).

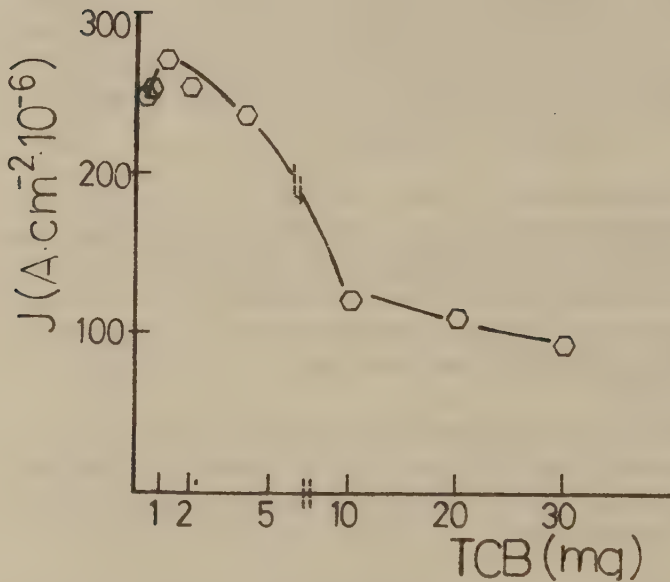


Abb. 24 Anodischer Stromdichtepeak in Abhängigkeit zur Nitrilmenge (vgl. Tabelle 15)

Erst die mit Nitrilmengen von 10 - 30 mg TCB umgesetzten sandgestrahlten Titanbleche weisen geringere Stromdichten auf. Die so gebildeten Schichten lassen sich teilweise durch eine Tesafilmbehandlung (S. 83) oder mit Lösungsmittel wie DMF und konz. Schwefelsäure ablösen. Polymere Pc bilden sich als Schichten auf den Metallsubstraten nur dann, wenn ein bestimmtes Metall/TCB Angebot vorhanden ist. Bei einem Überangebot von TCB bilden sich auch niedermolekulare Pc.

Für die polierten glatten Bleche ist dies schon bei geringen TCB-Mengen der Fall. Bei den sandgestrahlten Titanblechen wird ein "Überangebot" erst mit TCB-Mengen von ~ 10 mg erreicht.

Ein Überangebot an TCB wirkt sich in der anteiligen Ausbildung auch niedermolekularer Pc-Schichten aus (vgl. S. 83). Diese steigern die Löslichkeit und senken die mechanische Stabilität der gebildeten Gesamtschicht. Die elektrochemischen Kenndaten solcher Schichten weisen auf einen verschlechterten Ladungsdurchtritt hin; die Stromdichten werden um mehr als den Faktor 2 gesenkt (vgl. Tabelle 16, S. 83 sowie Abbildung 24).

5.2.2.2.2 Ätzchemische Vorbehandlung

Nach spanabhebenden Werkstoffbearbeitungen⁽¹⁷⁸⁾ für eine weitergehende Säuberung bzw. Vereinheitlichung von Metalloberflächen⁽¹⁷⁹⁾ sowie für die Erzeugung von spezifisch hochreaktiven Oberflächen, auch an Titan⁽¹⁸⁰⁾, sind eine ganze Anzahl von Ätzlösungen entwickelt worden.

Für Titanbleche wurde eine unter dem Namen Krollsäure bekannte Ätzlösung entwickelt. Krollsäure ist ein Gemisch von Flußsäure, konz. Salpetersäure und Wasser. Die Flußsäure löst die Titanoxide zunächst auf, die freie Oberfläche wird durch die Salpetersäure angegriffen, mehrere solcher Cyclen führen zu einem Abtragen der Oberfläche.

Auch verdünnte HCL-Lösungen haben sich als Ätzmittel für Titanbleche bewährt⁽¹⁸¹⁾. Titan löst sich in verdünnter Salzsäure⁽¹⁸²⁾.

Um den Einfluß der ätzchemischen Vorbehandlung zu testen, wurden Titanbleche vor der Reaktion sowohl mit Krollsäure als auch mit siedender verdünnter Salzsäure behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18: Stromdichten in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ geätzter und einiger anderer beschichteter Ti-Bleche^a (10. Cyclus)

Vorbehandlung	Anodisch	Kathodisch
poliert	175	149
poliert, 1 n HCl	100	126
poliert, KA 5 sec	113	109
poliert, VB 24, geätzt 1 n HCl	87	104
poliert, VB 24	109	117
SG	251	270
SG, geätzt HCl	127	127
SG, geätzt KA	250	257

^a Reaktionsbedingungen: 24 Std., 400°C, 1 mg TCB

Abkürzungen: KA - Krolls acid

HCl - 15 % Salzsäure wässrige Lösung

VB - Temperaturvorbehandlung

SG - sandgestrahlt, 250 μ , 50 μ Edelkorund

Die beiden verwendeten Ätzlösungen führen zu einem verschlechterten elektrochemischen Verhalten der anschließend gebildeten polyPc-Schichten.

Titan löst sich in verdünnter, heißer Salzsäure, während Titanoxide dadurch nicht angegriffen werden⁽¹⁸²⁾. Durch eine Behandlung mit heißer HCl wird somit einer Verarmung der Oberfläche an Titan erzeugt. Es resultiert eine verschlechterte Schichtenbildung. Wird ein speziell aktiviertes Titanblech (vgl. S. 89f) vor der Reaktion mit siedender HCl behandelt, werden Schichten geringerer elektrochemischer Aktivität erhalten (siehe Tabelle 18).

Durch eine Behandlung mit Krollsäure wird sowohl Titan als auch seine Oxide aufgelöst. Die sich bildenden Titan-nitride sollen für einige Zeit die unterliegende Titan-

schicht vor einem Sauerstoffangriff bewahren⁽¹⁸⁰⁾.

Auch die Schaffung einer solchen Oberfläche führt zu einer Schichtenbildung geringerer elektrochemischer Aktivität (siehe Tabelle 18).

5.2.2.2.3 Thermische Vorbehandlung

Titanoberflächen sind aufgrund der hohen Sauerstoffaktivität des Metalls immer mit dünnen Oxidhäutchen belegt, wenn das Metall an der Luft gehandhabt wird⁺. Die Verteilung von Titan und Sauerstoff ist in diesen Oxidfilmen nicht homogen; es wird einen Gradienten geben, sodaß sich als stöchiometrische Zusammensetzung in TiO_x mit dem Abstand von der Grenzfläche TiO_x /Luft in das Metall hinein ändert.

Durch thermische Behandlung läßt sich je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck sowohl die Zusammensetzung x als auch die Schichtdicke des Oxidfilms variieren.

Eine stöchiometrische Veränderung der Oxidschicht wird für Tempern der Schicht in sauerstoffarmer Atmosphäre erreicht⁽¹⁸⁹⁾. Ein Aufwachsen von Oxidfilmen unterschiedlicher Dicke wird für die Behandlung der Bleche im Sauerstoff- oder Luftstrom bei höherer Temperatur beschrieben. Dabei werden stabile Oxidschichten im μm -Bereich erhalten⁽¹⁸⁵⁾. Die Erzeugung stabiler, dünner ($< 500 \text{ \AA}$) Oxidfilme wird am besten durch anodische Polarisierung erreicht^(184, 185) (Letzteres ist Gegenstand des Abschnitts 5.2.1.3.2.4).

In dieser Arbeit wurde versucht, eine Veränderung der Oxidschicht durch tempern der Bleche in evakuierten abgeschmolzenen Reaktionsgefäßen zu erzielen (vgl. Abbildung

⁺ An frisch polierten Titanoberflächen werden schon unmittelbar nach Beendigung der Politur TiO_x -Schichtdicken von $10 - 20 \text{ \AA}$ gemessen^(183, 184).

14, S. 50). In abgeschlossenen Systemen ist selbst für Sauerstoffpartialdrücke ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr) noch mit keinem wesentlichen Anwachsen der Oxidschicht zu rechnen (vgl. Fußnote S. 78). Auf der anderen Seite tritt für die angewandte Temperatur von 400°C Diffusion von Titan in Richtung der TiO_x /Vakuum-Grenzfläche (siehe S. 89) bzw. ein Lösen von Sauerstoff in der Metallunterlage auf. Es resultiert eine Veränderung des stöchiometrischen Verhältnisses X zu kleineren Werten hin, d.h. das Metallangebot an der näheren Oberfläche wird vergrößert. Nach dem bisherigen Verständnis der Reaktion aufgrund der gemessenen Kenndaten sowie begleitenden Untersuchungen (S. 43) wird die Schichtenbildung dadurch positiv beeinflusst. Das Ergebnis (Tabelle 19) bestätigt diese Annahme.

Tabelle 19: Stromdichtepeaks in $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ von temperaturvorbehandelten sowie einigen anderen beschichteten Titanblechen^a.

VB ^b	RZ ^b	GZ ^b	Anodisch Kathodisch		Anodisch Kathodisch	
			1. Cyclus		2. Cyclus	
24	1/2	24,5	88	78	./.	75
24	1	25	117	114	108	109
24	2 1/2	26,5	114	123	196	108
24	5	29	265	285	214	250
24	10	34	140	134	135	126
24	24	48	129	131	109	117
5	24	29	247	263	211	230
	1	1	./.	./.	./.	./.
	2	2	./.	./.	./.	./.
	5	5	114	123	109	106
	10	10	97	97	86	96
	24	24	190	160	175	149
	48	48	101	101	99	97

^a Die Umsetzungen beziehen sich auf 1 mg TCB und eine Reaktionstemperatur von 400°C .

^b VB: Temperaturvorbehandelte Bleche: 400°C , 24 Std., 10^{-3} Torr

RZ: Reaktionszeit;

GZ: Gesamtzeit

Vorbehandelte (VB = bei 400°C in geschlossenen evakuierten $2 \cdot 10^{-4}$ Torr, Gefäß getempert) beschichtete Titanbleche weisen nach fünfstündiger Reaktion Stromdichten auf, die im Vergleich zu einer fünfstündigen Reaktion ohne Vorbehandlung um Faktor 2 gesteigert sind. Dabei ist zusätzlich der große Unterschied hinsichtlich der Reversibilität der Elektrodenreaktion zu berücksichtigen⁺ (vgl. Tabelle 15, S. 72ff).

Ein Vergleich der Stromdichten für eine fünfstündige Vorbehandlung (VB 5) und eine anschließende Reaktion für 24 Stunden (RZ 24) und den umgekehrten Fall: VB 24, RZ 5 zeigt, daß ein Großteil der bisher als "Reaktionszeit" betitelten Zeitspanne lediglich zur Aktivierung der Oberfläche dient. Unter Aktivierung der Oberfläche wird hierbei die Entwicklung einer Oxidschicht TiO_x mit $X < 2$, d.h. mit einem hohen Titananteil verstanden. Werden Titanbleche für 24 Std. in der beschriebenen Art ohne Nitrilzugabe getempert, weisen sie eine sehr schwach blaue Färbung auf. In Übereinstimmung mit der Literatur handelt es sich um sauerstoffdefizitäre Oxidfilme^(186,184).

Betrachten wir die Stromdichten, wie sie erhalten werden, wenn vorbehandelte (VB 24) Titanbleche verschieden langer TCB Behandlung unterzogen werden. Für $RZ = 1/2$, $RZ = 1$

⁺ Vergleicht man lediglich die gefundenen peak-Stromdichten, ohne die Potentialdifferenz der beiden Stromdichtenmaxima bei anodischem und kathodischem Potential zu berücksichtigen, werden u.U. Stromdichten verglichen, die bei deutlich verschiedenem Potential erreicht werden, d.h. auf Grundlage des bisherigen Auswerteverfahrens (Vergleich der Stromdichten im peak, ohne Berücksichtigung der dazu erforderlichen Spannung) erhalten weniger gut optimierte Elektroden einen "Bonus". Im Abschluß dieses Abschnitts wird deswegen anhand der wesentlichsten Elektroden noch getrennt auf die unterschiedliche Reversibilität der Elektroden eingegangen. Dort findet sich auch ein normierter Vergleich der wesentlichen Elektroden unter Berücksichtigung der vorstehend genannten Tatsache (S. 103).

sowie $RZ = 2 \frac{1}{2}$ kommt es in dieser Reihenfolge zum Anstieg der peak-Stromdichten aufgrund der verlängerten Reaktionszeit. Für $RZ = 5$ wird ein besonders gutes Ergebnis erzielt. Besonders bemerkenswert ist auch das Verschwinden des anodischen Stromdichtepeaks für $RZ = 1/2$ nach einigen Cyclen. Die ungenügende Reaktionszeit führt zur ungenügenden Schichtenbildung und die Titanelektrode passiviert sich, zeigt Ventilwirkung^(186,184).

Für längere Reaktionszeiten nach der Vorbehandlung (VB 24), die für die optimale Schichtenbildung notwendig ist, tritt der bereits schon mehrfach angesprochene Effekt der Veränderung der polymeren Schichten auf. Die Elektrode VB 24, RZ 24 verhält sich nahezu (vgl. 10. Cyclus, Tabelle 18) wie eine unvorbehandelte Elektrode RZ 48.

Der Vorteil, den eine vorausgehende Aktivierung der Titanbleche mit sich bringt, wird durch eine sehr lange Reaktionszeit vergeben. Die nach der Vorbehandlung bereits frühzeitig (~ 5 Std.) abgeschlossene Schichtenbildung führt dann auch schon bei 400°C , innerhalb von 24 Std. zu unerwünschter Veränderung der Schicht (vgl. auch UV/VIS-Reflexionsspektren S. 64f).

Tetracyanbenzoldampf stellt in Bezug auf den Reaktionspartner bei der Bildung polymerer Pc ein Oxidationsmittel dar. Grundlage der Aktivierung der Titanoberfläche ist die Einwanderung von Titan in die TiO_x -Grenzfläche. Bezogen auf diese Grenzfläche findet demnach eine Reduktion statt. Daraus ergibt sich, daß bei Anwesenheit von TCB-Dampf die Aktivierung gestört sein sollte.

Ein Vergleich RZ 24 mit VB 24, RZ 5 zeigt, daß die Schichtenbildung weniger effizient abläuft, wenn bereits Nitrildampf anwesend ist.

Den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung trägt die Einführung von drei Zeiträumen Rechnung:

- Ein Zeitraum 1, in dem eine Aktivierung der Titanoberfläche i.S. der Ausbildung einer Oxidschicht geeigneter Zusammensetzung und Dicke verstanden wird.
- Ein Zeitraum 2, im Sinne einer echten Reaktionszeit, die zum Aufbau der polyPc-Schichten nach der thermischen Aktivierung der Titanoberfläche benötigt wird.
- Ein Zeitraum 3, in dem die gebildete Schicht eine Veränderung erfährt.

Wie bereits einleitend vermerkt, wurde auch die τ - Dicke der Oxidschicht variiert. Dabei wurden die Ti-Bleche vor der Reaktion thermochemisch im Sauerstoff- oder Luftstrom bei 600°C behandelt. Die Einzelheiten sind beschrieben⁽¹⁸⁵⁾. Je nach Dauer der Behandlung wurden Oxidschichtdicken von $500 - 10.000 \text{ \AA}$ gebildet (siehe Abbildung 25).

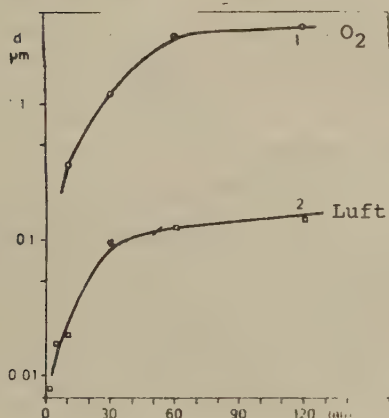


Abb. 25 TiO_2 -Schichtdicken thermisch erzeugter Filme⁽¹⁸⁵⁾

Die so vorbehandelten Titanbleche wurden unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt (400°C , 1 mg TCB, 24 Std.). Die Ergebnisse enthält die Tabelle 20.

Tabelle 20: Stromdichten in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit zu TiO_2 -Schichtdicke^a

TiO_2 (Å)	1. Cyclus		10. Cyclus	
	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch
500	70	75	75	78
1000	82	85	93	101
5000	98	107	85	107
10000	104	100	109	106

^a Reaktionsbedingungen: 400°C , 1 mg TCB, 24 Std.

Vorbehandlung: Poliert, geätzt 5 sec KA, thermische Oxidschicht

Die Kenndaten zeigen, daß Schichtdicken von etwa 1000 Å Dicke an, nur noch geringen Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften haben. Eine ausführlichere Diskussion dieser Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt in Zusammenhang mit den anodisch erzeugten Oxidfilmen gegeben.

5.2.2.2.4 Elektrochemische Vorbehandlung

Der Bereich dünner Oxidfilme ($< 500 \text{ Å}$) läßt sich thermochemisch nur schwer abdecken. Wie die Abbildung 25 zeigt, werden die dafür erforderlichen Zeiten sehr kurz. Dünne Oxidfilme wurden in dieser Arbeit durch anodische Polarisierung erzeugt. Die anodische Oxidfilmbildung wurde in 15 % H_2SO_4 durchgeführt. Es werden Schichten von 25 Å/Volt gebildet⁽¹⁸⁴⁾ (Die Einzelheiten vergleiche S. 136ff Experimenteller Teil).

Die so vorbehandelten Titanbleche wurden unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt und elektrochemisch charakterisiert (Tabelle 21).

Tabelle 21: Stromdichten in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ beschichteter Titanbleche in Abhängigkeit zur TiO_2 -Schichtdicke^a

	1. Cyclus		10. Cyclus	
	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch
poliert	160	190	175	149
poliert, geätzt 5 sec KA	110	107	113	109
$\sim 50 \text{ \AA}$, TiO_2	136	133	133	150
$\sim 125 \text{ \AA}$, TiO_2	124	124	119	140
$\sim 250 \text{ \AA}$, TiO_2	110	105	100	95

^a Reaktionsbedingungen: 400°C , 1 mg TCB, 24 Std.

Vorbehandlung: Poliert, geätzt 5 sec KA, anodische
Oxidschichtbildung (S. 136) (184).

Im Bereich dickerer Oxidfilme als Substrat der polyPc-Schichtbildung, variieren die elektrochemischen Kenndaten nur sehr gering mit der Dicke der Oxidfilme (1000 - 10000 $\text{\AA}$).

Für dünnere Oxidfilmunterlagen werden mit ansteigender Oxiddicke sinkende Aktivitäten gefunden. Mit ansteigender Dicke der Oxidfilme wird die Aktivierung der Titanbleche nur noch in geringem Umfang stattfinden. Dies führt nach den bisherigen Ergebnissen (vgl. S. 39) zu einem Absinken der Redoxaktivität.

Dieser Effekt wirkt sich im Bereich dünner Oxidfilme sehr stark aus. Ist erstmal eine größere Oxidschicht aufgebaut, kann die Zusammensetzung nicht mehr entscheidend durch Titandiffusion geändert werden. Es ist demnach unerheblich, ob eine 1000 $\text{\AA}$ oder 10000 $\text{\AA}$ TiO_2 -Schicht vorliegt. Somit ist auch in diesem Bereich mit keiner Änderung der Schichtenbildung der polymeren zu rechnen.

Mit ansteigender Dicke des Oxids wird auch der Ohm'sche Widerstand der Schichten ansteigen ($\sim 10^6 - 10^{16} \Omega\text{cm}^2$ (184) TiO_2).

Im Modell von GERISCHER⁽⁹⁸⁾ (siehe S. 18, Abb. 5) werden die Phthalocyaninschichten als Oberflächenzustände im band gap des überliegenden TiO_2 begriffen. Ladungsträger werden dabei durch Tunneleffekt in den Halbleiter hinein und hinaus gelangen. Dabei muß die Raumladungszone durchquert werden.

Im Bereich dünner TiO_2 -Schichten könne sich keine ausgeprägten Raumladungszonen ausbilden. Ladungsträger können auch aufgrund der optimalen Schichtenbildung der Polymeren leicht ausgetauscht werden.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt auch die Raumladungszone im TiO_2 zu und die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger sinkt, entsprechend werden sinkende Stromdichten beobachtet.

5.2.2.3 Einfluß verschiedener anderer Reaktionsparameter

5.2.2.3.1 Einfluß einer Ammoniakquelle

Die bisherigen Darstellungsverfahren polymerer Pc sind verschiedentlich unter Zugabe von Ammoniak absplattenden Substanzen durchgeführt worden⁽⁶⁾. Danach sollte vor allem Harnstoff als Ammoniak absplattendes Reagenz⁺ einen Einfluß auf das Molekulargewicht der Polymeren haben. Es wurden deswegen Versuche unter Zugabe von geringen Mengen Harnstoff (2,5 %, bezogen auf TCB-Einsatz) durchgeführt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 15, Nr. 23-25 zu entnehmen.

Danach hat eine Harnstoffzugabe bei 300°C Reaktionstemperatur keinen Einfluß. Bei 400°C kann insbesondere die Reaktionszeit durch Zugabe von Harnstoff nicht auf zwölf Stunden herabgesetzt werden, ohne das ein Aktivitätsverlust einsetzt. Die Gasphasenreaktion zwischen TCB und Titanblechen wird durch Harnstoff nicht katalysiert.

5.2.2.3.2 Kumulative Schichtenbildung

Für polierte Titanplatten führt eine über 2 mg TCB gesteigerte Nitrilzugabe zur Ausbildung von Schichten, die eine geringere elektrochemische Aktivität aufweisen. Dies wurde mit der Ausbildung von Schichten geringeren Molekulargewichts korreliert (vgl. S. 43 und S. 83).

Dicke Schichten polymerer Phthalocyanine ($> 2000 \text{ \AA}$) können somit nicht einfach durch Zugabe größerer Mengen erzeugt werden.

Zu Beginn der Reaktion konkurrieren k_m TCB-Molekeln um die Reaktion an bzw. mit n-Titanzentren. Ideal wäre dabei eine Reaktionsführung, die eine Stöchiometrie von $n \geq 2$ K

⁺ Grundgleichung: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\Delta T} \text{HCN} + \text{O} + \text{NH}_3$

ermöglicht. Begleitende Untersuchungen zeigen, daß TCB nur dann zu polymerem Pc abreagiert (S.43), wenn genügend Mt- bzw. Mt^{n+} -Zentren vorhanden sind. Das Nachwandern von Titan an die äußere Oberfläche kann als langsam, gegen das Nachwandern von TCB an diese Oberfläche angesehen werden. Das Molekulargewicht der resultierenden Polymeren, die Chelatisierung sowie die resultierende Schichtdicke hängen somit von der zeitlichen Veränderung des n/k-Verhältnisses ab.

Unter Beibehaltung der bisherigen Technik der Schichtbildung sollte durch sukzessiver Zugabe von kleinen (1 mg) TCB-Mengen versucht werden, das n/k-Verhältnis günstig zu beeinflussen. Dickere polymere Schichten polymerer Pc sollten somit durch den sukzessiven Aufbau dünnerer polymerer Schichten erhalten werden können.

Die Ergebnisse (Tabelle 15, Nr. 27 - 28) zeigen eine Verbesserung der anodischen peak-Ströme (bei gleicher Potentialdifferenz zwischen den peaks) für die kumulativ erzeugte Schicht ($n = 2$) im Vergleich zur gleichzeitigen Zugabe der Nitrilmenge.

Die für $n = 3$ erzeugte Schicht weist eine grünliche Färbung auf, Anteile der Schicht lassen sich durch eine Tesafilmbehandlung ablösen. Auch das elektrochemische Verhalten ist nur von vergleichendem Interesse.

Tabelle 22: Resultierende Stromdichtepeaks für kumulativ gebildete Schichten in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

n ^a	1. Cyclus		10. Cyclus	
	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch
1	190	160	175	149
2	152	117	156	127
3	100	99	110	115 ^c
(2), 24, 400 ^b	142	136	114	135

^a n ((1), 24, 400)

^b (2), 24, 400: 2 mg TCB, 24 Std. Reaktionszeit, 400°C

^c Die Schichtenbildung ist relativ inhomogen, mehrfach durchgeführte Untersuchungen streuten hinsichtlich der elektrochemischen Kenndaten.

Es ist anzunehmen, daß erst mit einer kontinuierlichen Zufuhr kleinster TCB-Mengen eine wesentliche Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse erreicht werden kann. Eine solch eingreifende Veränderung der Reaktionsbedingungen liegt außerhalb des in dieser Arbeit gesteckten Rahmens.

5.2.2.3.3 Einfluß einer Argonatmosphäre

Diese Arbeit hat sich in vielen wesentlichen Bedingungen an der technischen Realisierung der erstellten Elektroden orientiert. Hier ist neben der Verwendung von Titan der Analyse 99,6 %, der Reinigung der Elektroden durch technisch gut zu realisierendes Sandstrahlen, auch die atmosphärische Zusammensetzung zu nennen.

So wurden Umsetzungen in einer Argonatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen lediglich vergleichend durchgeführt. Das Ergebnis enthält die Tabelle 15, Nr. 30.

Werden die Titanbleche in einer Argonatmosphäre umgesetzt, resultiert aufgrund der optimalen Bildung einer aktivierten Titanunterlage eine optimale Schichtenbildung und es resultieren Stromdichten, die auf eine sehr gute Redoxaktivität hinweisen ($\approx 250 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, vgl. Tabelle 15, Nr. 30).

Wenngleich dieses Ergebnis quantitativ nicht weiter interpretiert werden kann, ist eine Vergrößerung der Stromdichten aufgrund von Ausschluß von Sauerstoff und Wasser qualitativ mit den Erkenntnissen der Schichtenbildung vereinbar (vgl. S. 90f).

5.2.2.4 Verhalten unbeschichteter Titanelektroden

Für die vorstehend genannten Optimierungsstrategien interessiert auch das Verhalten unbeschichteter Titanbleche. Darunter sind sowohl polierte sandgestrahlte Titanbleche als auch polierte getemperte Titanbleche zu verstehen. Für die letzteren ist die Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften aufgrund der reinen Temperaturbehandlung ohne Nitrilzugabe von Interesse.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 23 zusammengefaßt und werden im Zusammenhang im Abschnitt 5.2.2.5 erläutert.

Tabelle 23: Stromdichten der unbeschichteten Titanbleche
in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a

poliert	8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
poliert, VB 24	30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
sandgestrahlt, VB 24	60 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

a VB: Temperaturvorbehandlung 400°C, 24 Std., 10^{-3} Torr
(vgl. S. 89f).

5.2.2.5 Ergebnisse der Optimierung im Zusammenhang mit der Reversibilität der Elektrodenreaktion

Wie bereits einleitend vermerkt (vgl. S. 91), wurde das Verhalten der Elektroden bisher i.w. nur durch die anodischen und kathodischen Stromdichtepeaks charakterisiert. Zusätzlich ist aber auch das Potential zu berücksichtigen, für das der jeweilige peak auftritt. Die Potentialdifferenz von anodischem und kathodischem Stromdichtepeak ist ein Maß für die Re- bzw. Irreversibilität der entsprechenden Elektrodenreaktion.

Bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt erzwingt ein vorgegebenes Potential in ruhender Lösung an einer ebenen Elektrode

die Einstellung einer Gleichgewichtskonzentration Für eine Einelektronen-Reaktion ohne vor- oder nachgelagerte Reaktionen liegt (wiederum ruhende Lösung, 25°C) das peak-Potential um 28,5 mV jenseits des Gleichgewichtspotentials der jeweiligen Redoxreaktion, d.h. der Theorie nach liegen die anodischen und kathodischen Stromdichtespitzen um 57 mV auseinander⁽¹⁸⁹⁾. Dieser Wert wird an realen Elektroden für Ferri/Ferrocyanid nicht erreicht. FAULKNER berichtet für neutrale Lösungen bei relativ schnellem Durchlauf des Potentials (100 mV/sec) von Spitzenstromdifferenzen von ~ 75 mV an Gold- und ~ 130 mV an ZnPc-Elektroden⁽⁴²⁾. Eigene Messungen an glatten Pt-Elektroden ergaben Werte von ~ 80 mV (10 mV/sec). Damit liegen vergleichende Werte zur Einschätzung der Ergebnisse (Tabelle 24) (hier wurden einige Daten der Gesamttabelle 15, S. 72f entnommen) vor. Potentialdifferenzen von ~ 80 mV werden für optimierte Elektroden erhalten, an denen die entsprechende Elektrodenreaktion nahezu reversibel⁽⁴²⁾ abläuft (vgl. Abb. 22, S. 70).

Tabelle 24: Potentialdifferenz Δp einiger beschichteter Titanbleche in mV^a (vgl. S. 70).

Vorbehandlung	Reaktionsbedingungen			$\Delta p = \rho_A - \rho_K $	
	TCB (mg)	Reaktionszeit (Std.)	Reaktionstemperatur (°C)	1.Cyclus	10.Cyclus
Poliert	1	24	400	98	170
Poliert	1	24	300	80	99
Poliert, VB24, RZ5	1	5	400	110	180
Poliert, VB5, RZ24	1	24	400	110	135
Poliert, Argon	1	24	400	70	75
Sandgestrahlt, 250	1	24	400	66	80
Sandgestrahlt, 250, 50	1	24	400	100	106
Sandgestrahlt, gut KA	1	24	400	63	68

^a Der Tabelle 15 entnommen, siehe S. 87

Abkürzungen: VB - Temperaturvorbehandlung, siehe S. 89

KA - Krollsäure, siehe S. 87

Tabelle 25: Normierte Stromdichten beschichteter Titanbleche^a

Vorbehandlung	Reaktionsbedingungen			1. Cyclus ^b		10. Cyclus ^b	
	TCB (mg)	Reak. zeit (Std.)	Reak. dauer (°C)	Anod. +30mV	Kath. +30mV	Anod. 25	Kath. +40
Poliert	1	24	400	0,51	0,51	0,26	0,23
Poliert	1	24	300	0,51	0,50	0,46	0,46
Poliert, Argon	1	24	400	0,87	0,86	0,94	1,00
Poliert, VB 24	1	5	400	0,74	0,94	0,71	0,55
Poliert, VB 5	1	24	400	0,92	0,95	0,79	0,73
Poliert, VB 24	1	24	400	0,44	0,47	0,26	0,46
Poliert, VB 24, ge- ätzt	1	24	400	0,28	0,32	0,21	0,36
Poliert, 400° VB	-	-	-	0,09	0,12	0,10	0,10
Poliert, Blindwert	-	-	-	0,02		0,02	
Pt - poliert	-	-	-	1,33	1,03	1,45	1,24
SG - Blindwert	-	-	-	0,08	0,12	0,06	0,17
SG 250	1	24	400	1,03	1,03	0,99	1,01
SG 250, 50	1	24	400	0,99	1,04	0,95	0,96
SG 250, 50 PB	1	24	400	1,10	1,01	0,92	0,90
SG, TCNE	1	24	400	0,77	0,86	0,69	0,78
SG, DCB	1	24	400	0,90	0,81	0,64	0,83
SG 250, 50 KA	1	24	400	1	1,04	0,99	1,01
SG 250, 50	0,5	24	400	1,01	1,03	0,99	0,99
SG 250, 50	2	24	400	0,99	0,95	0,90	0,99
SG 250, 50	4	24	400	0,90	0,81	1,09	1,00

^a Der Auswertung liegt das folgende Vorgehen zugrunde:
 Der anodische Spitzenstrom des 1. Cyclus wurde willkürlich gleich eins gesetzt und das Potential für den anodischen und kathodischen Spitzenstrom im jeweils 1. und 10. Cyclus festgestellt. Die Stromdichten aller anderen Elektroden wurden dann bei diesen Potentialen gemessen und normiert.
 $(1 \hat{=} 266 \mu\text{Acm}^{-2}$, vgl. a. Abb. 22, S. 70).

^b Potential des anodischen bzw. kathodischen Stromdichte-peaks gegen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{--}$ im jeweiligen Cyclus.

Unter Berücksichtigung der Reversibilität des Redoxvorganges, erhält man ein vollständiges Ergebnis der Optimierung der polyPc-Elektroden. Dazu müssen die maximalen Stromdichten im Zusammenhang mit dem Potential, für das ein Maximum erreicht wird, ausgewertet werden. Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

Die Spitzenströme der Elektrode mit dem geringsten Abstand der Spitzenströme wurde willkürlich der Wert 1 gegeben und das entsprechende Potential notiert. Die Tabelle 25 enthält die auf 1 normierten Stromdichten ausgewählter Elektroden für eben dieses Potential.

Das Auswerteverfahren faßt das Ergebnis der Optimierung in einer übersichtlichen Tabelle zusammen. Ausgehend von unbeschichteten Titanblechen mit dem "Aktivitätswert" 0,02 werden Elektroden erhalten, deren Aktivität um Faktor 50 gesteigert ist. Die besten Elektroden weisen damit Stromdichten auf, die denen an Pt-Elektroden gleichkommen (1:1 bis 1:1,45).

5.3. Photoelektrochemische Eigenschaften der polyPc-Schichten

5.3.1 Untersuchungsmethode und Versuchsaufbau

Belichtete Polyphthalocyaninelektroden sollten aufgrund der Halbleitereigenschaften (vgl. Abschnitt S. 4) der Pc-Photoeffekte aufweisen. Unter Berücksichtigung der unterliegenden TiO_2 -Halbleiterschicht ergibt sich eine Sensibilisierung von Halbleiterelektroden mit breiter Bandlücke (vgl. S. 27f).

Die Eigenschaften der polyPc/ TiO_2 -Titanelektroden wurden in der elektrochemischen Strömungsapparatur (Abb. 26) untersucht. Die Rührschnecke 2 sorgt für eine kontinuierliche Konvektion vor der Arbeitselektrode 4. Als Gegenelektrode fungiert ein Pt-Blech. Der Anodenraum ist vom Raum der Kathode durch eine Fritte getrennt (nicht gezeigt in Abb. 26). Die Bezugs-elektrode 5 mit Haber-Luggin-Kapillare ($\text{Hg}/\text{Hg}(\text{I})\text{SO}_4/\text{SO}_4^{--}$, +645 mV gegen NHE⁽¹⁷⁶⁾) wurde so angeordnet, daß sie keinen Schatten auf die Arbeitselektrode wirft, wenn diese belichtet wird. Die Belichtung erfolgt durch das Quarzfester 7 ($\varnothing$ 15 mm) mit dem in Abb. 27 gezeigten Versuchsaufbau.

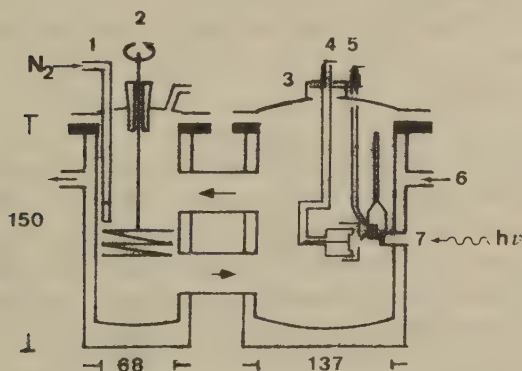


Abb. 26 Elektrochemische Strömungsapparatur

Aus dem Spektrum einer 450 WXE Lichtbogenlampe wird die Wärmestrahlung durch Wasserfilter 7 und Hitzespiegel 5 entfernt. Der Cut-on Filter 6 sorgt dafür, daß nur Photonen, deren Energie weit unterhalb der Breite der verbotenen Zone in TiO_2 liegt, die Elektrode erreichen.

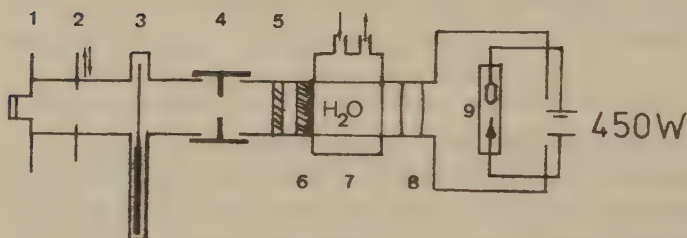


Abb. 27 Optischer Versuchsaufbau

Der Lichtstrahl wird durch eine Fokussiereinrichtung 8, sowie durch zwei große Linsen ($f = 200 \text{ mm}$) konzentriert und durch eine Irisblende 4 begrenzt (Abb. 27). Vergleichsmessungen mithilfe einer Thermosäule ergaben eine Leistung von $0,3 \text{ Watt/cm}^2$

Die photoelektrischen Eigenschaften wurden potentiostatisch untersucht. Nach ausgiebiger Begasung des Elektrolyten mit N_2 und Kompensation des Ruhepotentials der Elektrode wird ein bestimmtes Potential zwischen Arbeits- und Bezugselektrode angelegt und die resultierende Stromdichte zwischen Arbeits- und Gegenelektrode auf einem Schreiber registriert.

Nachdem sich ein konstant fließender Dunkelstrom eingestellt hat, wird die Arbeitselektrode belichtet und die Konstanz des resultierenden Stroms abgewartet. Die Differenz wird als Gleichgewichtsphotostrom bezeichnet.

Verschiedentlich (vgl. Abschnitt 5.3.2.2.1, S.122) wurden auch Interferenzfilter in den Strahlengang gebracht. Der Lichtstrahl wurde dann mithilfe des Choppers 3 zeitlich unterbrochen und der schnelle Anteil des Photostroms phasenrichtig mithilfe eines lock-in-Verstärkers aufgezeichnet. Als Referenz diente eine am Chopper befindliche Spannungsquelle (vgl. Experimenteller Teil).

Alle weiteren Gerätebeschreibungen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

5.3.2 Versuchsergebnisse

5.3.2.1 Photostrom bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$

Tabelle 26 enthält die unter quasistatischen Bedingungen potentiostatisch ermittelten Photoströme, wie sie bei Anwesenheit von Ferri/Ferrocyanid (1 mM in 1 M K_2SO_4) gefunden werden.

Tabelle 26: Photoströme beschichteter Titanbleche bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ a)

Vorbehandlung	TCB (mg)	Reaktion Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (Std.)	Anodischer, Photostrom ^{b)} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) +300 mV	Kathodischer Photostrom ^{b)} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) -300 mV
poliert	1	400	24	30	10
poliert, VB 24		./.		4	1
SG	0,5	400	24	40	40
SG	1	400	24	26	40
SG	2	400	24	47	50
SG, DCB	1	400	24	30	37
SG		./.		4	1

a) 1 n K_2SO_4 + 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$
450 WXE (0,3 W $\cdot\text{cm}^{-2}$)

Abkürzungen: VB - Temperaturvorbehandlung siehe S. 89

SG - Sandgestrahlt 250 μ + 50 μ siehe S. 84

DCB - 1,2-Dicyanbenzol

b) Ohne angelegte Spannung werden anodische Photoströme von 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an den sandgestrahlten und 5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an polierten, beschichteten Titanblechen gefunden.

Die Meßwerte in Tabelle 26 zeigen qualitativ das bereits theoretisch erwartete Ergebnis; durch den äußeren Stromkreis fließt bei Belichtung der polyPc-Elektroden ein zusätzlicher Strom. Der Photostrom ist dabei eine Eigenschaft der aufgetragenen Schichten der polymeren Pc und keine Eigenschaft des unterliegenden Titanoxids. Unbeschichtete Titanbleche (Tabelle 26 enthält die Werte für unbeschichtete, sandgestrahlte und unbeschichtete polierte getemperte Titanbleche (vgl. S. 89) zeigen anodisch als auch kathodisch um Faktor 10-50 geringere Photoströme auf.

Die ohne angelegte Spannung gefundenen Werte des Photostroms sind keine Kurzschlußströme, sondern stellen aufgrund der Messanordnung nur einen Bruchteil von diesen dar.

Die für anodisches und kathodisches Potential ermittelten Werte des Photostroms sind für beschichtete sandgestrahlte Elektroden in etwa identisch. Ein wesentlicher Unterschied tritt hingegen für die beschichteten polierten Titanbleche auf. Für negatives Potential werden keine signifikanten kathodischen Photoströme an polierten beschichteten Titanblechen gefunden.

Betrachten wir zunächst die mit dem anodischen Photostrom verbundene Photooxidation von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$:

Ein anodischer Photostrom bedeutet, daß die aufgrund von Belichtung mit Photonen der Energie $E > 2 \text{ eV}$, im Phthalocyanin erzeugten Ladungsträger transportiert werden. Dabei wandern die Elektronen aufgrund des Potentialgefälles ins Innere des Phthalocyanins und die Löcher stehen an der Pc/Elektrolyt-Grenzfläche zur Oxidation von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ zur Verfügung. Die entscheidenden Faktoren sind neben der Lebensdauer der Ladungsträger, die Oxidationskraft der Defekt-elektronen und die Energie der Elektronen im Leitungsband des Phthalocyanins.

Die Oxidationskraft der Defektelektronen ist durch die Energie des obersten besetzten Zustands der Pc, des Valenzbandes gegeben. Für ein gegebenes Redoxpaar entscheidet die Oxidationskraft der Defektelektronen darüber, ob ein Redoxpartner photooxidiert werden kann.

Für bulk H_2Pc wird ein Energielevel des Valenzbandens unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten von $V_{CB} \sim +0,8 \text{ eV}$ (VS NNE) diskutiert⁽²⁸⁾.

An den polyPc-Elektroden werden anodische Photoströme auch durch Defektelektronen (Elektroneneinfang) durch besetzte $Fe(CN)_6^{-4}$ -Energielevel unterstützt[†]. ($E_O + 0,5 \text{ eV}$).

Die Energie der Elektronen im Leitungsband des Phthalocyanins, relativ zur Lage des unbesetzten Leitungsbandes im Titanoxid, entscheidet über die Möglichkeit einer Injektion der Ladungsträger in das TiO_2 -Leitungsband. Die energetische Situation (Abb. 28) zeigt, daß Phthalocyanine in der Lage sind, photochemisch gebildete Elektronen ins Leitungsband von TiO_2 zu übertragen. Die Aussage gilt für alle bisher untersuchten Pc^(28,71).

Die anodischen Photoströme lassen sich somit auf der Grundlage der für monocyclische Pc aufgestellten Modelle diskutieren und erklären.

[†] Vergleiche auch Oxidation von $Br^\ominus$, Seite 121

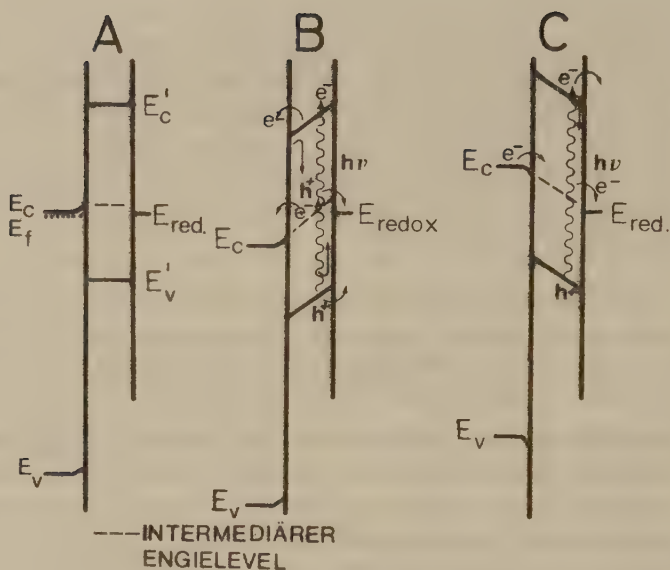


Abb. 28 Schematische Darstellung des photosensibilisierten Ladungstransports nach BARD⁽²⁸⁾.

Das Auftreten von kathodischen Photoströmen für negatives Potential korreliert nach der Erzeugung des Elektronen-Lochpaares aufgrund des eingestrahlichten Lichts mit der Wanderung des Defektelektrons ins Halbleiterinnere und der des Elektrons an die Pc/Elektrolyt-Grenzfläche. Eine Redoxspezies wird durch dieses Elektron nur dann reduziert, wenn die Energie des Elektrons höher ist als die Energie E_{OX} der Redoxspezies. Der Vergleich (H_2Pc $E_{CB} \sim -1,1$ eV⁽²⁸⁾; E_{OX} ($Fe(CN)_6^{3-}$) $\sim -0,25$ eV⁽⁷⁹⁾) zeigt, daß dies für H_2Pc gegeben ist. Auch an anderen monocyclischen Pc wird $Fe(CN)_6^{3-}$, bei kathodischem Potential photoreduziert⁽²⁸⁾.

BARD diskutiert die kathodischen Photoströme bei Anwesen-

heit von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{O}_2$ (Benzochinon u.a.) anhand der Abbildung 28 ($\text{H}_2\text{Pc}/\text{TiO}_2$ -Elektrode). Die Existenz der kathodischen Photoströme ist aufgrund der Tatsache, daß TiO_2 für das angelegte Potential bereits degeneriert ist⁽²⁸⁾ sich wie ein Metall verhält, nur durch das Phthalocyanin bestimmt.

Das ferri/ferrocyanid-Redoxpaar weist ein Standardredoxpotential der Energie $E_0 \sim 0,5 \text{ eV}$ (vs NHE) auf. Aufgrund des Frank-Condon-Prinzips werden besetzte Zustände der reduzierten Komponente $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, eine um die Reorganisationsenergie λ verringerte Energie E_{red} besitzen. Die Literatur diskutiert für ferri/ferrocyanid einen λ Wert von $\sim 0,75 \text{ eV}$, somit für $E_{\text{red}} = +1,2 \text{ eV}$ (NHE). Die Energie besetzter Zustände im Elektrolyten, wird von vergleichbarer Energie der photochemisch gebildeten Defektelektronen sein⁺. In Übereinstimmung mit der Literatur ist deswegen die Photooxidation von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ energetisch nicht besonders günstig und läuft an $\text{H}_2\text{Pc}/\text{TiO}_2$ -Elektroden im Vergleich zur Photooxidation von p-Hydrochinon oder $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ nur langsam ab (28).

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden sind polyPc-Titanelektroden. Zudem sind die Polymeren mit elektronenziehenden ($-\text{C}\equiv\text{N}$) Endgruppen substituiert. Beide Tatbestände sollten zur Annahme eines positiven Valenzbandes führen⁽⁷¹⁾.

Diese Annahme korreliert mit Untersuchungen von HONDA et al. an CuPc/SnO_2 -Elektroden⁽²⁷⁾. In (27) wurde eine starke Abhängigkeit des kathodischen Photostroms von der Schichtdicke des CuPc festgestellt.

In der eigenen Arbeit (Tabelle 26) werden an polierten beschichteten Titanelektroden nur geringe an den beschichteten sandgestrahlten Elektroden jedoch aussagekräftige kathodische Photoströme gemessen. Dies führt zu der Annahme daß die auf polierten Titanblechen gewachsenen Schichten geringere Dicke aufweisen als die, die sich auf sandgestrahlten Titanblechen bilden⁺.

Im nächsten Gliederungspunkt wird das geschilderte Verhalten der polyPc-Elektroden in größerem Detail behandelt.

5.3.2.2 Photoelektrisches Verhalten bei Anwesenheit von Ascorbinsäure

Bei Belichtung der polyPc-Elektroden resultieren mehr oder weniger ausgeprägte negative Potentialänderungen, die zunächst auf eine n-Halbleiterelektrode hinweisen⁺⁺ (S. 125).

Die verschiedenen präparierten Elektroden wurden deswegen in einem Elektrolyten untersucht, der sich für organische n-Photoleiter bereits bewährt hat (2 m KBr + 0,5 m Asc.). Mit Ascorbinsäure wurde ein Redoxzusatz gewählt, der als starkes Reduktionsmittel ($U_0 = 250$ mV, vs. NHE) durch Defektelektroneneinfang die Ausbildung starker anodischer Photoströme ermöglichen sollte. Wie die Meßwerte in Tabelle 27 zeigen, werden Photoströme von $\sim 5 - 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bereits bei kleinen anodischen Potentialen erhalten.

Der Tabelle 27 liegen quasistatische Stromspannungsdiagramme wie in Abb. 29 gezeigt, zugrunde. Zusätzlich wurden auch dynamische Strom-Spannungskurven ($2 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$) aufgenommen (Abb. 30). Die dynamisch ermittelten Werte der Stromdichten sind etwas größer, was auf eine langsame Gleichgewichtseinstellung hinweist.

⁺ Auch die Ergebnisse der Photospannungsmessung (S. 125) zeigen, daß das Verhalten der sandgestrahlten Schichten stärker durch das Phthalocyanin beeinflusst wird.

⁺⁺ Dies ist deswegen erstaunlich, da die meisten der bisher untersuchten Pc, p-Halbleitereigenschaften aufweisen (105, 107, 108) (vgl. S. 6).

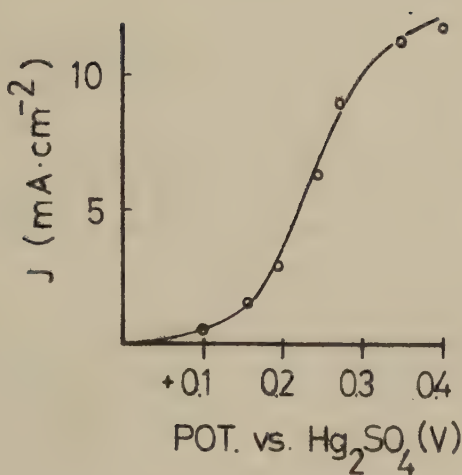


Abb. 29 Quasistatisches Strom/Spannungsdiagramm einer beschichteten Titanelektrode (Nr. 15, Tab. 27). Elektrolyt: 2 m KBr und 0,5 m Ascorbinsäure

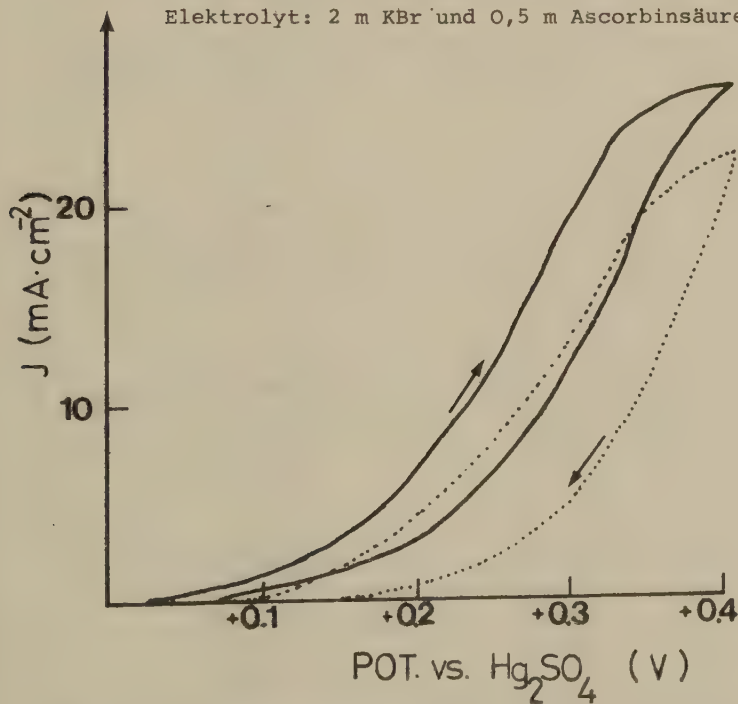


Abb. 30 Dynamisches Strom/Spannungsdiagramm einer beschichteten Titanelektrode. (Nr. 15, Tab. 27) ($V = 2 \text{ mV/sec}$). Elektrolyt: 2 m KBr und 0,5 m Ascorbinsäure

Tabelle 27: Anodische Photoströme beschichteter und unbeschichteter polypc-Titanelektroden in Abhängigkeit von Potential und Synthesebedingung^a ($\lambda > 425$ nm; Potential gegen Hg/Hg₂SO₄)

Vorbehandlung	Reaktion		Photostrom (mA·cm ⁻²) bei Potential in mV						
	TCB (mg)	Reaktions- dauer (Std.)	Reaktions- temperatur (°C)						
SG, Blindwert, unbeschichtet			./.						
pol, Blindwert, unbeschichtet, KA, 10000 Å, TiO ₂				0,022	0,03	0,05	0,10	0,160	0,230
pol	1	24	400	0,33	0,44	0,44	0,47	0,55	0,50
pol, KA	1	24	400	0,05	0,12	0,2	0,38	0,68	0,72
pol, KA 50 Å, TiO ₂	1	24	400	0,08	0,85	2,35	4,40	8,90	12,2
pol, KA 125 Å, TiO ₂	1	24	400	0,80	1,00	2,00	2,12	3,12	6,53
pol, KA 250 Å, TiO ₂	1	24	400	0,20	0,39	0,80	0,95	1,30	2,10
pol, KA 500 Å ^c	1	24	400	0,10	0,35	0,60	0,71	1,50	2,28
pol, KA 1000 Å, TiO ₂	1	24	400	0,17	0,30	0,49	0,51	0,60	0,77
pol, KA 5000 Å, TiO ₂	1	24	400	0,14	0,18	0,24	0,25	0,30	0,70
pol, KA 10000 Å, TiO ₂	1	24	400	0,16	0,45	1,00	1,35	1,80	2,44
SG, KA	1	24	400	0,62	0,82	1,08	1,17	1,25	1,43
SG	1	24	400	0,50	0,62	2,00	2,95	4,48	8,0
SG	1	24	400	0,01	0,08	0,15	0,52	1,1	3,81
SG	2			0,12	0,91	1,20	1,90	2,2	4,20
SG	5	24	400	0,40	2,80	8,94	11,8	12,8	13,5

SG	10	24	400	0,22	0,65	1,62	3,05	5,62	9,2
SG	20	24	400	0,19	0,61	1,72	3,10	4,30	5,40
SG	30	24	400	0,20	0,81	1,52	1,60	1,82	1,95

a) Abkürzungen: pol = poliert; KA = geätzt mit Krollsäure

SG = sandgestrahlt; Herstellung der TiO₂-Schichten S. 94 sowie exp. Teil
vgl. auch Tabelle 15, S. 72.

Es sollen zunächst die Ergebnisse anhand der beschichteten sandgestrahlten Titanbleche diskutiert werden.

Beziehen wir uns auf ein Potential von +600 mV (Hg_2SO_4), erhält man bei Auftrag der Photoströme über dem Einsatz von TCB ein Maximum bei etwa 5 mg TCB (Abb. 31).

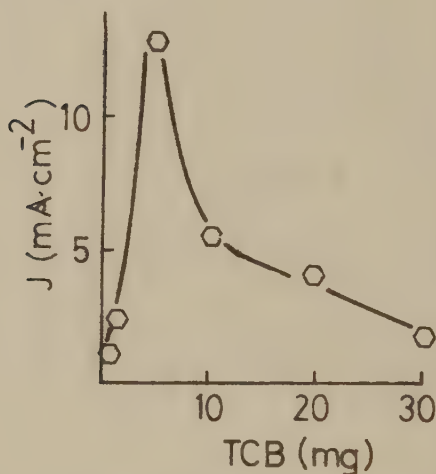


Abb. 31 Abhängigkeit des anodischen Photostroms von der TCB-Zugabe

Die Tatsache, daß mit 5 mg TCB an sandgestrahlten Titanblechen maximale Photoströme entstehen, hält auch für kleinere Potentiale. Die Erzeugung der Ladungsträger ist dabei eine Eigenschaft der Phthalocyaninschichten. Mit Licht der verwendeten Wellenlänge ≤ 425 nm lassen sich an den unbeschichteten sandgestrahlten Titanblechen selbst bei 600 mV, nur vergleichsweise geringe ($< 200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) anodische Photoströme erzeugen. (Hg_2SO_4)

Hinsichtlich der Abhängigkeit des Photoeffekts von der Dicke der Phthalocyaninschicht⁺, bestimmen i.w. zwei Effekte den Wert der Photoströme. Zunächst muß das einfallende Licht durch die Pc-Schicht absorbiert werden, um Ladungsträger zu erzeugen.

In diesem Bereich steigt der Photostrom mit der Länge der Absorptionsstrecke, also der Dicke der halbleitenden Schicht. Der ansteigende Teil der Kurve (Abb. 36) steht in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen der Halbleitertheorie.

Mit zunehmender Schichtdicke der Pc-Schichten nimmt der Widerstand zu. An polyPc-Schichten wurden bereits für geringe TCB-Mengen, bei Verdoppelung der TCB-Zugabe ein überproportionaler Anstieg des Widerstands festgestellt (S. 59)⁺⁺. Bei größeren TCB Zugaben führt die Reaktion zur Bildung niedermolekularer Pc (vgl. S. 44). Die Bildung von niedermolekularen Schichten zur Pc/Elektrolyt-Oberfläche hin, führt über deren ungleich höheren Widerstand, zur Bildung geringerer Photoströme (Dies gilt auch für die Dunkelströme).

Selbst wenn man die Annahme einer Ortsabhängigkeit $\frac{d}{dx} X_i$ der spez. Leitfähigkeit σ in einem kleinen Volumenelement im Abstand X von der Titan-/Pc-Grenzfläche ausschließt, wird ein Absinken der Photoströme mit zunehmender Schichtdicke erwartet:

⁺ Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß für größere Zugaben nicht nur die Dicke, sondern auch die Zusammensetzung der Pc-Schicht geändert wird. Für größere Mengen an TCB (210 mg) entstehen dann auch niedermolekulare Pc, die das Redoxverhalten der Elektrode verschlechtern (vgl. S. 86).

⁺⁺ Die Stärke des Effekts läßt sich leicht quantitativ erfassen: Der Vergleich der Widerstände einer $1000\text{\AA}$ polyPc-Schicht und einer $1000\text{\AA}$ mono Pc-Schicht, ergibt unter Zugrundelegung der literaturbekannten spez. Leitfähigkeiten (vgl. S. 4f), Widerstände für polymere Schichten von $10^{-1}\Omega$ und von $10^7\Omega$ für die genannte monocyclische Pc-Schicht.

Es liegt dann ein homogener Halbleiter mit konstanter Dicke der Raumladungszone (RLZ) und einer kontinuierlichen Rekombinationsstellenverteilung vor. Nur in der RLZ gebildete Ladungsträger können effektiv getrennt werden, und nur diese tragen zum Photostrom bei.

Die in der Raumladungszone gebildeten Elektronen müssen dazu durch die nicht von Raumladung ausgefüllte Pc-Schichten wandern, bevor sie einen Beitrag zum Photostrom leisten. Bei verschiedener Schichtdicke des Pc kommt es im Fall dünner RLZ (MgPc Schottkyzelle: $\sim 250 \text{ \AA}$), zu erhöhter Rekombination für dickere Pc-Schichten und somit zu einem Absinken der Photoströme ⁸⁶⁾.

Nicht die Erzeugung der Ladungsträger, sondern der Transport der Ladungsträger zum Titan hin, limitiert den Photostrom in diesem Fall.

Die Tatsache geringerer Photoströme der sandgestrahlten, mit mehr als 5 mg TCB behandelten Elektroden, steht in guter Übereinstimmung mit der geringeren Dunkelredoxaktivität dieser Schichten (vgl. S. 86).

Photochemisch wurden nicht nur sandgestrahlte, beschichtete Titanbleche, sondern auch polierte, beschichtete Titan-elektroden untersucht. An polierten, unvorbehandelten beschichteten Elektroden werden vergleichsweise geringe anodische Photoströme gefunden. Die Untersuchung wurde deswegen auf vorbehandelte, mit Oxidschichten bestimmter Dicke versehener polyPc beschichteter Elektroden konzentriert.

Abbildung 32 zeigt die Abhängigkeit des resultierenden Photostroms für schwaches anodisches Potential an polyPc beschichteter Titanelektrode.

troden verschiedener TiO_2 -Schichtdicke (polyPc/ TiO_2 /Ti-Elektrode).

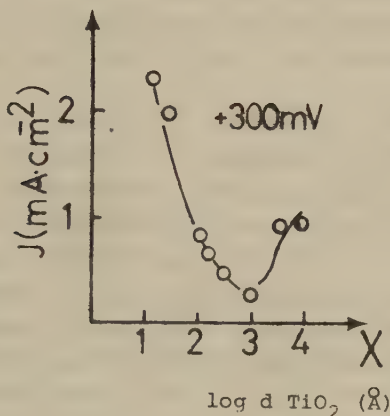


Abb. 32 Abhängigkeit des anodischen Photostroms vom Logarithmus der Schichtdicke d des TiO_2 .

Der Verlauf der Kurve ähnelt dem Verlauf der Dunkelaktivität der Elektroden bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ (vgl. S. 95). Wie bereits dort eingehend erläutert, sind die polyPc/ TiO_2 /Ti-Elektroden hinsichtlich der TiO_2 -Schichtdicken nur dann vergleichbar, wenn man den sehr breiten Bereich der Schichtdickenvariation aufgliedert. Wie bereits erläutert, beeinflussen die TiO_2 -Filme je nach Dicke, auch die Reaktion mit TCB; d.h. auch die überliegenden Pc-Schicht ist verändert.

GETOFF et al. (185) untersuchten die photoelektrochemische Aktivität der unbeschichteten Titanoxidelektroden⁺.

⁺ Die in der vorliegenden Arbeit thermochemisch erzeugten TiO_2 -Schichten wurden analog zu (185) hergestellt

Dabei wurden maximale Photoströme für eine Schichtdicke im Bereich 1000 - 15000 Å bei -10000 Å erhalten. Daraus wird geschlossen, daß der vergleichsweise geringe Anstieg der polyPc/TiO₂/Ti-Elektroden zwischen 1000 und 10000 Å Eigenschaft der unterliegenden TiO₂- und nicht der Phthalocyanin-topschicht ist, die sich in diesem Bereich kaum verändert (S. 95).

Im Bereich der dünneren (~ 500 Å) Titanoxidfilme der polyPc/TiO₂/Ti-Elektroden kommt es auf Grundlage bereits formulierter Ergebnisse⁺, zu einer verbesserten Schichtenbildung der polymeren Schichten für dünne Oxidfilme. Der Anstieg der Photoströme bis hin zu Oxidfilmen von ~ 20 Å (poliert, geätzt KA (1) 24, 400, vgl. S. 95) läßt vermuten, daß der resultierende anodische Photostrom, nahezu ausschließlich Eigenschaft der polymeren Phthalocyanine ist. Dies macht auch ein Vergleich mit den Photoströmen an unbeschichteten polierten Titan- und polierten TiO₂ (10000 Å) ohne Phthalocyaninschicht deutlich (Tabelle 27).

Zugleich zeigt dieser Vergleich auch, daß TiO₂-Elektroden durch polymere Phthalocyaninschichten photochemisch sensibilisiert werden (TiO₂ 10000 Å: $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, TiO₂/Elektroden /polyPc: $\sim 3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; Photostrom bei +800 mV g·Hg₂SO₄).

Mechanistisch findet für die beschichteten TiO₂/Ti-Elektroden das von BARD vorgestellte, auf S. 110 diskutierte Modell Anwendung. Für die polyPc TiO₂/Ti-Elektroden mit relativ dünnen TiO₂-Schichten, lassen sich die Eigenschaften auf Grundlage eine n-polyPc-Ti-Halbleiterelektrode hinreichend erklären (vgl. auch Photoaktionspektren und Photopotentialänderungen S. 123,125).

Die besten Ergebnisse wurden in dieser Arbeit mit einer sandgestrahlten beschichteten Elektrode erhalten (5 mg TCB: $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ Photostrom, +300 mV g·Hg₂SO₄).

Bevor auf die Ergebnisse der Abhängigkeit des Photostroms von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts eingegangen wird, soll noch ein weiteres wichtiges Detailergebnis hervorgehoben werden.

Die vorstehende Untersuchung bezieht sich auf Potentiale von $\sim +0,4$ bis $\sim 1,4$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode⁺ (NHE). Als Elektrolyt wurde KBr und Ascorbinsäure verwendet. Für Potentiale von $\sim 0,9$ Volt g NHE findet lediglich die Oxidation der Ascorbinsäure statt. Für höhere anodische Potentiale kann aber auch Br[⊖] oxidiert und Brom abgeschieden werden (Thermodynamisches Abscheidepotential: $U_0 = 1,087 \text{ V (NHE)}$ Br₂ (aq.) + $2e^- \rightarrow 2\text{Br}^\ominus$). Die Bromabscheidung beginnt sichtbar an den polyPc-Elektroden bei etwa 1,3 V (NHE). Die Abbildung 33 zeigt den Anstieg des nahezu gesättigten Photostroms, aufgrund Einsetzens einer zweiten Elektrodenreaktion. Wird die Elektrode für einige Sekunden auf einen anodischen Potential von +1,3 V (NHE) gehalten und anschließend eine dynamische Stromspannungskurve in kathodischer Richtung aufgenommen, wird die Reduktion des anodisch gebildeten Br₂ beobachtet. Für anodische kleinere Anfangspotentiale tritt dieser kathodische Strompeak nicht auf und wird auch nicht durch Sättigung des Elektrolyten mit Luft erreicht⁺ (Thermodynamisch wäre auch eine Wasserzerersetzung unter anschließender Reduktion des gebildeten Sauerstoffs möglich, muß aber aufgrund des letzten Befunds ausgeschlossen werden; vgl. auch Überspan-

⁺ Es wurde eine Hg₂SO₄-Bezugselektrode verwendet, deren Potential etwa bei +0,65 g NHE liegt.

nung der Wasserzersetzung bei von $\sim 400 - 500 \text{ mV}^{(189)}$.

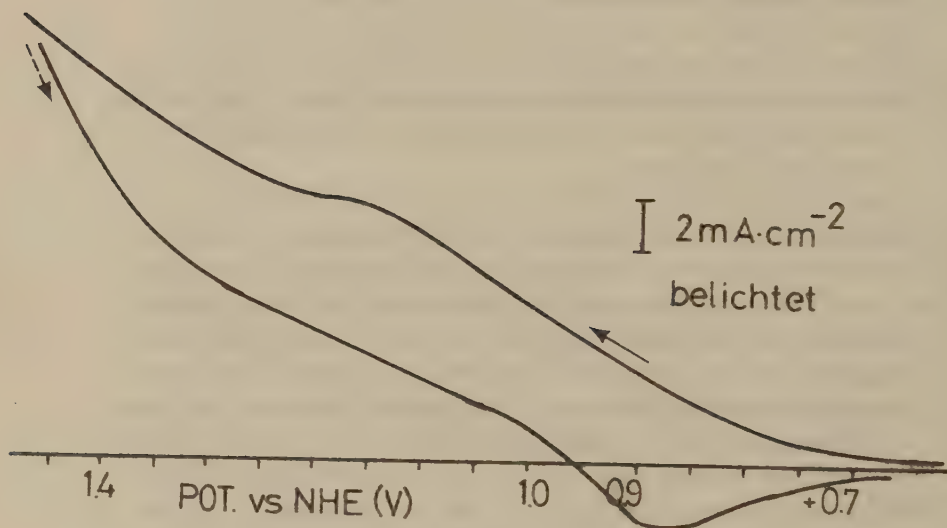


Abb. 33 Dynamische Strom/Spannungskurve einer beschichteten Titanelektrode (Nr. 4, Tab. 27).

Wird eine polyPc-Elektrode auf einem Potential von 1,4 Volt (NHE) gehalten und belichtet wird ein zusätzlicher Strom von maximal 10 mA (sandgestrahlte Elektrode (1) 24 400) beobachtet. Ein Teil des Photostroms ist der Photooxidation von Bromionen zuzuschreiben. Als weiteres wichtiges Ergebnis der Arbeit ist somit die photochemisch unterstützte Abscheidung von Brom aus bromidhaltigen Lösungen festzuhalten⁺.

BARD et al. berichten, daß an $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc}$ -Elektroden eine sensibilisierte Photooxidation von H_2O und $\text{Br}^\ominus$ nicht möglich ist (S. 32). Zusammen mit dem vorstehend genannten Ergebnis an polyPc-Elektroden wird zweierlei gefolgert:

⁺ Die weitere Untersuchung dieser Phänomene soll in einer anderen Dissertation (B. SCHUMANN, Universität Bremen) durch breite Variation der verschiedenen Redoxzusätze erfolgen.

- Die Oxidationskraft photochemisch gebildeter Defektelektronen reicht bei genügend anodischem Potential aus, um $\text{Br}^{\ominus}$ zu oxidieren.
- Die Bandkante des Valenzbandes im polymeren Pc ist gegenüber dem H_2Pc energetisch abgesenkt.

BARD nimmt an, daß die Oberflächenionisationspotentiale der jeweiligen Pc die Redoxeigenschaften der Elektroden maßgeblich beeinflussen. Eine Veränderung zu positiven Werten wird danach durch Einführung elektronenziehender Substituenten erreicht. Die polyPc-Schichten weisen solche Endgruppen auf (siehe S. 58). Die eigenen Meßwerte korrelieren somit mit dieser Annahme.

Läßt man diese Annahme fallen und geht davon aus, daß das Oxidationspotential des Pc über die Oxidationskraft einer Redoxspezies entscheidet, führt das Ergebnis (S.122) zu vergleichsweise positiven Oxidationspotentials für die polyPc-Schicht. Dies ist nur durch Chelatisierung des Pc mit einem tetravalenten Metall, d.h. die Titanhaltigkeit der polyPc zu realisieren (vgl. Abschnitt 2, S. 8).

5.3.2.3. Photoaktionsspektren

Bezogen auf die im Labormaßstab zu testende mögliche Anwendung als auch zur experimentellen Kontrolle der theoretischen Vorstellung über sensibilisierte TiO_2 -Elektroden, interessiert die Abhängigkeit der Photoströme von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichts (Photoaktionsspektren).

Die Abbildung 34 zeigt das Photoaktionsspektrum eines beschichteten und eines unbeschichteten Titanblechs.

Im Falle des unbeschichteten Titanblechs befinden wir uns dabei auf dem Ast der durch Subbandgap-Bestrahlung hervorgerufenen Photoantwort. Der peak wird dabei für etwa 330 nm an der bandgap-Energie (3,2 eV) von TiO_2 erwartet⁽¹⁸⁵⁾ (Abb. 35).

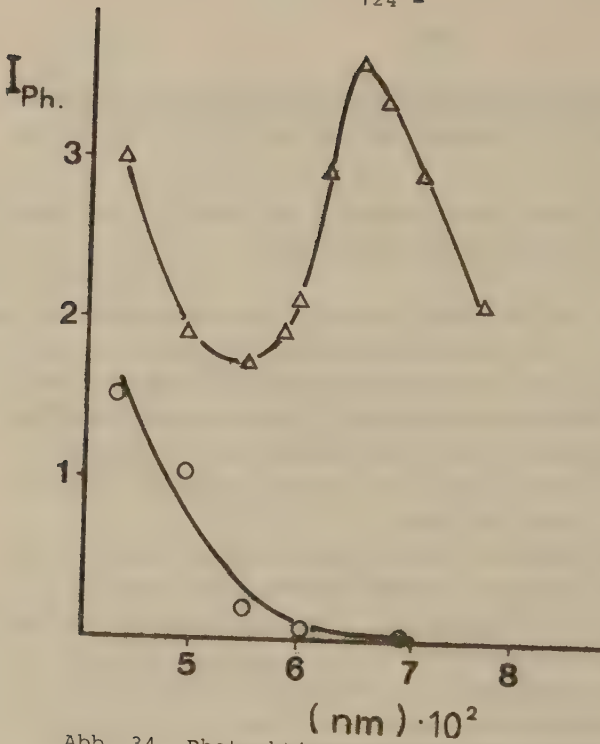


Abb. 34 Photoaktionspektren einer beschichteten (Δ) und einer unbeschichteten ($\circ$) Titanelektrode (Nr. 1 und Nr. 16, Tab. 27).

Für beschichtete Titanbleche wird ein peak bei 650 nm gefunden. Die Wellenlängenabhängigkeit der polyPc/TiO₂-Titanelektroden steht damit in guter Übereinstimmung mit

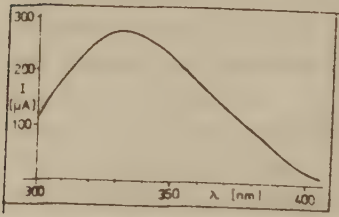


Abb. 35 Photoaktionsspektrum einer thermisch erzeugten TiO₂-Elektrode⁽¹⁸⁵⁾.

dem UV/VIS-Transmissionsspektrum löslicher Pc in DMF sowie dem UV/VIS-Reflexionsspektrum der unlöslichen Phthalocyaninschichten der polyPc-TiO₂-Elektroden (S. 61).

Zusätzlich ist die um Faktor 3 gesteigerte Photoantwort der beschichteten Titanelektroden auch für Wellenlängen um 450 nm zu berücksichtigen.

Aus dem Gesagten folgt, daß auch hinsichtlich der Wellenlängenabhängigkeit, die mit der Beschichtung durch polymere Pc verbundene, theoretische Erwartung einer Sensibilisierung experimentell realisiert wird.

5.3.2.4 Photospannung

In n-Halbleitern läßt sich die Elektrode bei Belichtung negativ auf, da der Verbrauch von Defektelektronen der Potential bestimmende Prozeß ist. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten polyPc-Titanelektroden wurden bei Belichtung negative Photospannungen beobachtet⁺. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 28.

Die an polierten beschichteten Elektroden gefundenen Photospannungen sind dem Betrag nach größer als die an sandgestrahlten, beschichteten Titanelektroden. Sie nehmen mit steigender TiO₂-Schichtdicke zu und sind offenbar keine Eigenschaft der Phthalocyaninschicht, da auch an unbeschichteten TiO₂/Ti-Elektroden (TiO₂-Schichtdicke 10.000 Å) Photospannungen von -250 mV gemessen wurden.

⁺ Dabei sind unter Photospannung die Änderung des Halbzellenpotentials aufgrund der Belichtung der Elektrode in einer stromlosen Meßanordnung verstanden (Leerlaufphotospannung).

Tabelle 28: Photopotential in Abhängigkeit der Synthese-
bedingung^a

Vorbehandlung	Reaktion			Photopotential	
	TCB (mg)	Reaktions- zeit (Std.)	Reaktions- temperatur (°C)	A ^b	B ^b
SG, unbeschichtet				-200	
pol, 10000 Å, TiO ₂				-250	
pol VB 24	1	1	400	-275	
pol	1	24	400	-225	
pol, KA	1	24	400	-50	
pol, 50 Å, TiO ₂	1	24	400	-100	
pol, 500 Å, TiO ₂	1	24	400	-130	
pol, 1000 Å, TiO ₂	1	24	400	-210	
pol, 10000 Å, TiO ₂	1	24	400	-275	
SG, geätzt KA	1	24	400	-125	
SG	1	24	400	-70	
SG	2	24	400	-50	-15
SG	10	24	400	-30	

a) Abkürzungen vgl. Tabelle 27, S. 114

b) A: KBr + Ascorbinsäure

B: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$

An sandgestrahlten beschichteten Titanelektroden nehmen die Beträge der Photospannungen mit steigender Menge an TCB bei der Reaktion ab.

Ein Erklärungsansatz findet sich sowohl bei HONDA⁽²⁷⁾, als als auch bei HIRSCHWALD⁽⁹⁷⁾.

HONDA et al. berichten von der Reduzierung der negativen Photospannung beschichteter CuPc/SnO₂-Elektroden aufgrund steigender Schichtdicke des CuPc. Unter der Annahme der steigenden polyPc-Schichtdicke mit zunehmendem TCB-Einsatz an sandgestrahlten Elektroden trifft diese Feststellung auch für die polyPc/Titanelektroden zu. Das von HONDA diskutierte Modell einer sich kompetitiv ergebenden Photospannung zwischen n-halbleitendem Substrat und p-halbleitendem Pc-Überzug, wäre somit auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden anwendbar. Solche Elektroden würden dann als "zweifache" Elektroden wirken, sowohl Defekt- als auch Elektronen wandern durch die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt (HIRSCHWALD⁽⁹⁷⁾).

Der Anwendung dieser u.a. theoretischer Vorstellungen der Halbleiterelektrochemie und der Elektrochemie monocyclischen Pc auf die in dieser Arbeit entwickelten neuartigen Elektroden, sind allerdings bisher enge Grenzen gesetzt. Zur weiteren Interpretation bedarf es sowohl der Messung der Schichtdicken an zahlreichen Elektroden, als auch der Bestimmung einiger wesentlicher Kenndaten wie Halbleitertyp (Seebeck Koeffizient), Ladungsträgerbeweglichkeit und der Homogenität der polyPc-Schichten.

Die bisherigen Meßergebnisse lassen aber den Schluß zu, daß die Eigenschaften der resultierenden polyPc-Titan-elektroden sich auch hinsichtlich der Photopotentiale über einen weiten Bereich in Abhängigkeit der Synthesebedingungen verändern und damit kontrollieren lassen.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der verschiedenen monocyclischen und hochmolekularen Pc sowie deren Vorstufen wurde nur dann im Detail aufgenommen, wenn sie nicht bereits literaturbeschrieben sind bzw. andere Synthesewege beschritten wurden.

6.1. Darstellung der Tetranitrile

1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCB) 5

1,2,4,5-Tetracyanbenzol wurde nach einer modifizierten Vorschrift nach EPSTEIN und WILDI dargestellt (siehe auch Diplomarbeit, Universität Bremen 1979). TCB wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Für die Synthese der polyPc-Schichten auf Titanblechen wurde zusätzlich zweimal sublimiert ($120 - 140^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} Torr).

2,3,6,7-Tetracyannaphthalin (TCN) 6

Zur Darstellung von 2,3,6,7-Tetracyannaphthalin liegt eine Vorschrift, ausgehend von 1,2-Dimethyl-4,5-dicyanbenzol vor⁽¹⁹⁰⁾. 2,3,6,7-Tetracyannaphthalin wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt (ν_{CN} : 2228 cm^{-1}).

1,2-Dimethyl-4,5-dicyanbenzol 10

6,55 g (0,025 Mol) 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol⁽¹⁹¹⁾ wird mit 6,68 g (0,075 Mol) trockenem Kupfer(II)cyanid in 200 ml Dimethylformamid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) für 5 Stunden unter Rückfluß verkocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 500 ml wässrige NH_3 -Lösung gegeben und für 10 min gerührt. Der blaue bis blaugrüne Niederschlag wird auf einer Fritte abgesaugt (3 g). 1,2-Dimethyl-4,5-dicyanbenzol wird durch Extraktion mit Dimethylether für 24 Std. am Soxhletapparat unter anschließendem Abziehen des Lösungsmittels erhalten und aus Methanol umkristallisiert.

Die Ausbeute nach Trocknen unter vermindertem Druck bei 40 - 50°C betrug 2,3 g ($\approx$ 62 % der Theorie).

(IR-Spektrum: $\nu\text{-C}\equiv\text{N}$: 2230 cm^{-1} , Schmelzpunkt: 90°C)

Alle anderen in dieser Arbeit dargestellten oder gekauften Di- oder Tetranitrile (vgl. S. 34) wurden, soweit sie bei der Schichtenbildung auf Titanblechen eingesetzt wurden, durch zweimalige Sublimation gereinigt. Tetracyanpyrazin (EGA-Chemie); Tetracyanethylen (MERCK), 1,2-Dicyanbenzol (MERCK).

6.2. Darstellung monocyclischer titanhaltiger Phthalocyanine

o-Phthalodinitril mit Ti(IV)chlorid in Masse

4,21 g (0,022 mol) TiCl_4 wurden unter trockenem Argon in ein getrocknetes Schlenkrohr eingeführt und 5,64 g (0,044 mol) DCB eingewogen. Die Mischung wurde in ein 180°C heißes Metallbad getaucht und dort für eine Stunde belassen. Nach Zerkleinern des Produkts an der Luft wurde portionsweise mit 5 % HCl behandelt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde am Soxhlet-Apparat erschöpfend mit DMF extrahiert. Der getrocknete Rückstand enthielt 1,5 g intensiv blau gefärbtes Produkt.

UV-VIS (konz. H_2SO_4): 813,771,431,309,221,207

(αCN) : 699,676,629,352

o-Phthalodinitril mit Ti(II)chlorid in Lösung

2,30 g TiCl_3 (0,015 mol) wurden mit 3,84 g (0,03 mol) DCB in einen trockenen Kolben eingewogen und 150 ml getrocknetes Chloronaphthalin hinzugegeben. Die Mischung wurde unter Argon gerührt und aufgeheizt. Zwischen 180°C und 250°C wurde eine rote Flüssigkeit durch Destillation aus dem Reaktionskolben entfernt. Nach einer halben Stunde am Rückfluß wurde die Lösung noch warm auf einer Umkehrfritte

filtriert und nacheinander mit Toluol, DMF und Diethyläther behandelt. Das blaue Produkt wurde durch Spülen mit trockenem Argon und im Oelpumpenvakuum getrocknet.

In 150 ml Methanol wurden 0,5 g des Produkts mit einigen Tropfen Triethylamin für 3 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mehrmals mit Ethanol und mit Diäthyläther gewaschen.

UV-VIS (konz. H_2SO_4): 813,720,430,309,220,207 (nm)

(1-Chlornaphthalin) : 699,676,629,352

IR (KBr) : 1415,1330,1290,1160,1120,1070,975,895,800,760 (cm^{-1})

ν Ti=O : 778 cm^{-1}

Die nachfolgenden Umsetzungen führten nicht zur Darstellung titanhaltiger Pc. Es resultierte H_2Pc .

(UV-VIS, konz. H_2SO_4): 842,781,754,760,445.

Li_2Pc mit Ti(IV)chlorid in Lösung

In verschiedenen Lösungsmitteln (250 ml) (DMF, Quinoline, 1-Chlornaphthalin) wurde versucht, ausgehend von 0,95 g Ti(IV)chlorid (0,005 mol) mit 2,63 g Li_2Pc (0,005 mol) unter inerten Bedingungen am Rückfluß zu titanhaltigen Phthalocyaninen zu gelangen. In allen diesen Fällen resultierten quantitativ metallfreie Pc.

o-Phthalodinitril mit Titanylacetylacetonat

1,28 g (0,01 mol) DCB wurde mit 0,65 g (0,0025 mol) Titanacetylacetonat im abgeschmolzenen Bombenrohr für 24 h bei 400°C zur Reaktion gebracht. Danach wurde am Soxhlet erschöpfend mit DMF extrahiert. Der Rückstand (1,50 g) enthielt metallfreies Pc.

o-Phthalodinitril mit Titanpulver

1,28 g DCB (0,01 mol) wurde mit 0,12 g (0,0025 mol) Titanpulver fein gemörstert und in Bombenrohre eingefüllt. Anschließend wurde das Bombenrohr evakuiert und abgeschmolzen. Die Bombenrohre wurden für jeweils 24 h bei 190°C, 250°C, 300°C, bei 350°C und bei 400°C umgesetzt. Bei 400°C wurde die Reaktionszeit zusätzlich noch einmal verdoppelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde am Soxhletapparat zunächst mit Aceton, danach mit DMF erschöpfend extrahiert. DMF-unlösliche Rückstände traten merkbar erst ab 400°C auf.

Rückstand: (400°C, 24 h): 1,40 g $\pm$ 0,1 g H₂Pc

(400°C, 48 h): 1,30 g $\pm$ 0,1 g H₂Pc

o-Phthalodinitril mit Titanoxiden

Jeweils 1,281 g (0,01 mol) DCB wurden mit

a) 0,120 g (0,0025 mol) temperaturvorbehandeltem (400°C, 24 Std., 10⁻³ Torr) Titanpulver (MERCK)

b) 0,160 g (0,0025 mol) TiO (BALZERS BD 481307 T)

c) 0,48 g (0,005 mol) Ti₂O₃ (MERCK, PATINAL®) bei

400°C für 24 Std. in abgeschmolzenen, evakuierten (10⁻³ Torr) Bombenrohren zur Reaktion gebracht. Nach sorgfältiger Zerkleinerung und erschöpfender Extraktion am Soxhletapparat mit

1) Aceton und 2) DMF unter Schutzgas wurde ein Rückstand von H₂Pc erhalten:

a) 1,35 g $\pm$ 0,1 g b) 1,4 g $\pm$ 0,1 g c) 1,6 g $\pm$ 0,1 g

6.3. Darstellung der polymeren Pc

6.3.1 Darstellung ausgehend von verschiedenen Titanverbindungen

Umsetzung von Ti(III)chlorid mit TCB

4,32 g (0,028 mol) TiCl_3 wurde mit 4,99g (0,028 mol) TCB in 150 ml trockenem Chlornaphthalin unter Argon 3 h am Rückfluß gekocht. Die dabei aufsiedende rote Flüssigkeit (Addukt aus TiCl_4 und dem Lösungsmittel) wird laufend abdestilliert; die noch warme Lösung auf einer Umkehrfritte filtriert und der Rückstand 3 mal mit Toluol gewaschen (500 ml). Danach wurde mit DMF behandelt, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. Der Rückstand wurde mit reichlich Diethyläther gewaschen und zunächst unter Argon, dann im Ölpumpenvakuum getrocknet (Ausbeute 1,2 g).

Ein Teil des DMF-löslichen Filtrats wird für 1-2 Std. unter Einleitung von Sauerstoff an der Luft gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag zu beobachten. Die DMF-Lösung wurde in 1 1/2 l Diethyläther gegeben, kurz gerührt und dann für mehrere Tage stehengelassen. Danach wurde filtriert und der blau-schwarze Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet.

UV-VIS (konz. H_2SO_4): 745,713,648,486,398,343,245,291 (nm)
(DMF) : 705,636,410,340 (nm)
(Aceton) : 701,663,630 (nm)

Umsetzung von TCB mit Ti(IV)chlorid in Masse

0,5 g TCB (0,0028 mol) wurde mit 0,52 g (0,0028 mol) TiCl_4 unter Argon in ein trockenes Schlenkrohr eingewogen und die Mischung in ein 180 - 190°C heißes Metallbad getaucht. Nach einer Stunde wird das Bad auf 220°C erhitzt. Nach weiteren 3 Stunden und Abkühlen wurde das Produkt zerkleinert und mit 3 mal 50 ml HCl (5 %) auf einer Fritte behandelt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Danach wurde der Rückstand am Soxhlet erschöpfend mit Toluol behandelt (Ausbeute 0,25 g).

UV-VIS (konz. H_2SO_4): 753,717,390,346,306 (nm)
(Aceton) : 701,664,631 (nm)
(DMF) : 706,636,402,336 (nm)

Umsetzung von TCB mit Titanylacetylacetonat

1,78 g (0,01 mol) TCB wurde mit 1,31 g (0,005 mol) Titanacetylacetonat für 24 h bei 400°C zur Reaktion gebracht.
DMF-unlöslicher Rückstand: 1,73 g

Umsetzung von TCB mit Titanoxiden

Jeweils 1,78 g (0,01 mol) TCB wurde mit

- a) 0,40 g (0,005 mol) TiO_2 (MERCK 98,9 %)
- b) 0,32 g TiO (0,005 mol) (BALZERS)
- c) 0,96 g Ti_2O_3 (0,01 mol) (MERCK, PATINAL®)

in evakuierten (10^{-3} Torr) abgeschmolzenen Bombenrohren bei 400°C für 24 Std. zur Reaktion gebracht. Nach erschöpfender Extraktion am Soxhletapparat mit

1) Aceton und 2) DMF unter Schutzgas wurden die folgenden Rückstände metallfreier polymerer Pc gefunden.

- a) $1,79 \pm 0,1$ g b) $1,65 \pm 0,1$ g c) $2,0 \pm 0,1$ g

UV-VIS (H_2SO_4 , konz.): 747,692,662,633,394,343,291,222 (nm)
(DMF) : 698,642,412,320 (nm)

Umsetzungen von TCB mit Titanpulver

1,78 g (0,01 mol) TCB wurden mit 0,24 g (0,005 mol) Ti-Pulver innig vermischt und in evakuierten Bombenrohren für 24 Std. bei den folgenden Temperaturen umgesetzt: 190, 250, 300, 350, 400, 450 und 400°C. Im Temperaturbereich von 400°C wurde zusätzlich die Reaktionszeit auf 48 Std. verdoppelt.

1,78 g (0,01 mol) TCB wurde mit 0,479 g (0,01 mol) Titanpulver zur Reaktion gebracht (Molverhältnis 1:1); 24 Std. 400°C.

1,78 g (0,01 mol) TCB wurde mit 0,12 g (0,0025 mol) Titanpulver zur Reaktion gebracht (1:4); 24 Std., 400°C).

Die Proben wurden nach einem einheitlichen Schema aufgearbeitet: Nach sorgfältiger Zerkleinerung wurde am Soxhletapparat erschöpfend mit 1) Aceton und 2) DMF unter Schutzgas extrahiert. Der jeweilige Rückstand DMF-unlöslicher PolyH₂Pc:

190° - 300°C kein Rückstand;
1,24 g (350°C); 1,88 g (400°C); 1,20 g (450°C); 1,0 g (500°C); (48 Std.: 1,90 g); 1,47 g (Molverhältnis 1:1); 2,0 g (Molverhältnis 1:4).

UV-VIS (konz. H₂SO₄): 745,692,662,664,394,343,291,222 (nm)
(DMF) : 695,640,410,320 (nm)

Octacyanphthalocyanin mit Ti(IV)chlorid

100 mg H₂Pc(CN)₈ ($\approx$ 0,14 mMol) wurde mit 0,133 g TiCl₄ (0,7 mMol) unter Argon in einem trockenen Bombenrohr mit Kühler und Trockenrohr-(CaCl₂) Aufsatz für 20 Std. bei 290°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde zerkleinert und erschöpfend mit 1) Aceton und 2) DMF extrahiert. Es wurde wenig polymeres H₂-Phthalocyanin gebildet.

UV-VIS (DMF): 694,644 (nm)

(H₂SO₄, konz.): 747,6+5,662,665,395,340,291 (nm)

Octacyanphthalocyanin mit Ti(III)chlorid

100mg H₂Pc(CN)₈ (0,14 mMol) wurde mit 0,7 mM TiCl₃ in trockenem DMF für acht Stunden unter Argon am Rückfluß gekocht. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit 1) Aceton und 2) DMF am Soxhletapparat erschöpfend extrahiert. Der DMF-unlösliche Rückstand enthält keine Phthalocyanineinheiten.

UV-VIS (H₂SO₄, konz.): 416 (nm)

TCB mit TiCl_3 in Masse

0,178 g (0,001 mol) TCB wurden mit 0,07 g (0,0005 mol) TiCl_3 für 18 Std. unter Argon im evakuierten abgeschmolzene Bombenrohr durchgeführt (350°C). Das Reaktionsprodukt wurde unter Argon in eine glove-bag mehrfach auf einer Fritte mit Ethanol gewaschen. Danach wurde am Soxhletapparat erschöpfend mit 1) Aceton und 2) DMF behandelt.

DMF-löslich: UV-VIS (H_2SO_4 , konz.): 750, 720, 355, 300, 220 (nm)
(100 mg) (DMF) : 705, 635, 350 (nm)

IR (KBr) : 2230, 1380, 1360, 1310, 1240,
1110, 1065, 1020, 970 (s) (cm^{-1})

DMF-unlöslich: UV-VIS (H_2SO_4 , konz.): 760, 720 (sehr breit) (nm)
(50 mg)

OctacyanPc mit TiCl_3 in Masse

100 g $\text{H}_2\text{Pc}(\text{CN})_8$ (0,014 mmol) wurden mit 0,11 g (0,7 mM) TiCl_3 im evakuierten Bombenrohr bei 350°C für achtzehn Stunden zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Nach der Reaktion wurde in einer glove bag zunächst restliches TiCl_3 durch mehrfaches Waschen mit Ethanol entfernt, danach wurde am Soxhletapparat erschöpfend mit 1) Aceton und 2) DMF extrahiert. Der DMF-unlösliche Rückstand enthielt polyH_2Pc .
UV-VIS (konz. H_2SO_4): 745, 692, 661, 625, 240 (nm).

6.3.2 Darstellung der polymeren Pc-Schichten auf Titanblechen

6.3.2.1 Verwendete Titanbleche

Es wurden Titanbleche der Abmessung (10 x 10 mm) benutzt.
(Goodfellow metals No.: Ti 000420)

Eine Musteranalyse liegt vor: (ppm)

Al 300, Ca 20, Cr 50, Cu 5, Fe 1500, Mn 100, Ni 50, Si 300,
Sn 200, C 300, H 60, N 150, O 2000

Die Titanbleche wurden zunächst rückseitig mit einem Pt-Draht (0,3 - 0,5 mm Ø, 1 - 1,5 cm lang, DEGUSSA) kontaktiert (Punktschweißen). Danach wurden poliert oder sandgestrahlt.

Poliert wurden die Bleche auf einer Poliermaschine DP 7 (STRUERS, Dänemark) mit 1) feinem Sandpapier (800er Körnung, STRUERS) und Diamantpasten (25µ - 1µ, STRUERS). Die Einzelheiten der Prozedur sind beschrieben⁽¹⁹¹⁻¹⁹²⁾. Der Poliererfolg jeder Polierstufe wurde mit einem Auflichtmikroskop kontrolliert (mindestens 50fache Vergrößerung). Das Poliermittel wird mit Ethanol im Ultraschallbad (BRAINSONIC) entfernt und mit trockenem Ethanol nachgewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.

Sandgestrahlt wurden die Titanbleche in einer Tischmaschine mit Griffelstrahler (BEGO Ministar III, Bremen) aus ca. 5 - 10 cm Entfernung für ca. 1 Minute (250 µ) und 2 Minuten (50 µ). Es wurden die folgenden Strahlmittel benutzt:

"Edelkorund" 250 µ (BEGO)

"Edelkorund" 50 µ (BEGO)

"Perlablast" 50 µ (BEGO)

Sandgestrahlte Bleche wurden durch Einlegen der Bleche im Ultraschallbad mit Wasser und Ethanol gereinigt.

Alle verwendeten Bleche wurden mit einem fettlösenden Lösungsmittel (Dichlormethan oder 1-Propanol, jeweils kochend) kurz nachbehandelt und mit Bidest. gewaschen. Nach dem Behandeln mit fettlösenden LM wurden alle folgenden Handlungen an den Blechen mit Pinzette oder mit Einmalhandschuhen durchgeführt.

Die Temperaturvorbehandlung der Bleche:

Die Temperaturvorbehandlung (VB) der Bleche wurde vor der Reaktion mit Di- oder Tetranitril in abgeschmolzenen evakuierten (10^{-3} Torr Oelpumpenvakuum mit N_2 -Kühlfalle, BRAND RD 4) Glasröhren (20 ml) durchgeführt. Die im Text verwendete Abkürzung VB 5 entspricht dabei einer fünfstündigen Behandlung.

Titanoxid Schichtenbildung:

Thermochemisch wurden Titanoxidschichten auf den polierten, geätzten (KA, siehe S.148) Titanblechen in einem geheizten Röhrenofen (HEREAUS) in einem 30 cm langen Quarzrohr erzeugt. Es wurde getrockneter (Molekularsieb $3 \text{ \AA}$) Sauerstoff oder getrocknete Luft ($20-21/O_2/N_2$, KW frei) eingeleitet und nach 1 Std. spülen, der bereits auf Solltemperatur (600°C) gebrachten Anordnung, ein stetiger Strom des jeweiligen Gases aufrecht erhalten. Die Bleche wurden in das heiße Quarzrohr eingelegt. Die Einzelheiten sind beschrieben⁽¹⁸⁵⁾.

Elektrochemisch wurden Titanoxidschichten in 15 % H_2SO_4 (p.a. MERCK) durch anodische Polarisierung polierter geätzter Titanbleche (KA siehe S. 148) bei 2 Volt, 5 Volt und 10 Volt für jeweils 15 min erhalten. Die Einzelheiten sind beschrieben⁽¹⁸⁴⁾ (Gerätebeschreibung der verwendeten Potentiostaten, Gegen- und Bezugselektroden, siehe S. 139)

Geätzt wurden polierte oder sandgestrahlte Titanbleche in den nachfolgenden Ätzlösungen:

- a) 15 % HCl (p.a. MERCK) für eine Stunde unter Rückfluß
- b) 2 ml HF (40 %), 3 ml HNO₃ (100 %); 5 ml H₂O für 5 - 10 sec bei Raumtemperatur.

Nach dem Ätzvorgang wurden die Bleche ausgiebig mit Bi-dest-Wasser gespült.

Bildung der polyPc-Schichten

Die Schichten der polymeren Pc wurden aus der Gasphase der jeweiligen Di- oder Tetranitrile in den Reaktionsgefäßen S. 60 gebildet.

Es wurde das Nitril in die mit Chromschwefelsäure gereinigten und gewässerten, danach im Trockenschrank getrockneten Reaktionsgefäßen eingewogen (PE Autobalance, Ablesegenauigkeit 0,001 mg). Die Angabe 1 mg Nitril bezieht sich auf eine zugelassene Streubreite von 0,950 - 1,050 mg $\pm$ 5 %. Das Metallblech wurde durch Aufhängen am Pt-Drähtchen ins Reaktionsgefäß eingebracht und das Reaktionsgefäß abgeschmolzen (Vakuum: Luft 10^{-3} Torr, BRAND RD 4 Oelpumpe mit N₂ Kühlfalle).

Danach wurden die Reaktionsgefäße in einen Heißluftofen (HERAEUS K 740/1) bei 150°C eingelegt und unmittelbar danach die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und für die jeweilige Reaktionsdauer die Reaktion durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden die Bleche langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bleche wurden bis zur Untersuchung im Reaktionsgefäß belassen.

3.3.2.3 Charakterisierung der Schichten

Zur Charakterisierung der Schichten wurden auch Bleche größerer Abmessungen benutzt: (UV-VIS-Reflexion: 12 x 22 mm). Diese wurden so in das Reaktionsgefäß eingelegt, daß sie nicht direkt mit Nitril in Berührung kamen.

UV-VIS-Spektrometer	: PERKIN ELMER 554
Reflexionszusatz	: 55 X/O94012
IR-Spektrometer	: PERKIN ELMER 577
ESCA-Messungen	: 12 KV/20 mA/MgBE/50 eV/ 3 kV
Schichtdickemessungen	: Interferrometrisch Hg Linie 5461 Å (EJ MULTI Mi 3000 D ⁽²¹⁾)

6.4. Verwendete Geräte zur elektrochemischen und photoelektrochemischen Charakterisierung

Elektrochemische Zelle	: siehe S. 115
Bezugselektrode	: Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ⁻⁻ Eigenbau ⁽¹⁹⁴⁾ 400 mV g. SCE 645 mV g. NHE ⁽¹⁹⁵⁾
Gegenelektrode	: Poliertes Pt-Blech, 2 cm ² geo- metrische Oberfläche
Arbeitselektrode	: Im Teflonhalter Geometrisch aktive Oberfläche: 0,385 cm ²
Elektrolyte	: -1 n K ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M K ₃ Fe(CN) ₆ ⁺ K ₄ Fe(CN) ₆ ⁻ (p.a. MERCK) -2 m KBr (MERCK p.a.) + 0,5 m Ascorbinsäure (MERCK p.a.)
Potentiostaten	: - WENKING ST 72, Banks Elec- tronics, Göttingen - JAISSE 1003 T-Nc
Steuergerät	: WENKING VSG 72
X-Y-Schreiber	: HP 7004 B
Lock-in Verstärker	: PAR 128 A
Chopper	: BROOKDEAL 9479
Filter	: Wasserfilter Oriel Nr. 6123 Cut-on Filter Oriel Nr. 5148

Filter	: IR-Filter Oriel Nr. 5740
	: Iris-Blende Oriel Nr. 6229
Linsen	: LEYBOLDT Nr. 46010
	(200 mm = 7)
Lampe	: Oriel 450 W XE- Hochdruck
	Lichtbogen Nr. 6261
Lampengehäuse	: Oriel Nr. 6102
Netzgerät	: Oriel Nr. 8540
Thermosäule	: KIPP + ZONEN Nr. CA 1-754399
Thermostat	: HAAKE FS
Stickstoff	: 5.0 (MESSER GRIESHEIM)
Rührer	: HEIDOLPH

7. ZUSAMMENFASSUNG

Das präparative Ziel der Arbeit war die in situ-Bildung von Schichten polymerer Phthalocyanine (Pc) auf Titanblechen. Hierzu wurden begleitend auch die Reaktivität verschiedener Titanverbindungen gegenüber 1,2-Dicyanbenzol (DCB) und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCB) untersucht.

Monocyclisches TiOPc ist, ausgehend von DCB mit TiCl_3 in Lösung, sowie aus TiCl_4 mit DCB in Masse zugänglich (S. 38). Oligomere, in Dimethylformamid lösliche, titanhaltige Pc werden sowohl durch Umsetzung von TiCl_3 mit TCB in einem hochsiedenden Lösungsmittel als auch, ausgehend von TiCl_4 und TCB, in Masse erhalten (S. 41). Demgegenüber liefern analoge Reaktionen von Titanoxiden polymere, metallfreie Pc (S. 41).

Schichten niedermolekularer und polymerer Pc werden auf Titanblechen durch Reaktion der Nitrile (TCB, DCB) aus der Gasphase erhalten (S. 48). Auch Di- und Tetranitrile wie 2,3-Dicyannaphtha., Tetracyanethylen und Tetracyanpyrazin konnten erfolgreich zur Schichtenbildung eingesetzt werden (S. 34). Die Synthese gelingt bei höheren Temperaturen in evakuierten, abgeschlossenen Reaktionsgefäßen und führt zu blau bis blauschwarz gefärbten Schichten niedermolekularer (DCB) und polymerer Phthalocyanine (S. 49).

Um die Bildung von polymeren, guthaftenden polyPc-Schichten auf Titanblechen zu optimieren, wurden die Herstellungsbedingungen gezielt variiert (S. 51). Untersucht wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur (S. 75 f), der Reaktionszeit (S. 80), der Einfluß der Menge an TCB (S. 82) und die Vorbehandlung der Titanbleche (S. 84). In Abhängigkeit der TCB-Zugabe werden Schichten unterschiedlicher Haftung und Löslichkeit gebildet (S. 57). In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Dauer der Reaktion erleiden die Schichten pyrolytischen Abbau (S. 62f).

Bei 400°C wird mit 1 mg TCB und einer Reaktionszeit von 24 Std. auf polierten Titanblechen eine festhaftende Schicht polymerer Pc erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure nicht auflösen läßt.

Die auf Titanblechen gebildeten polyPc-Schichten wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Aktivität mithilfe der cyclischen Voltametrie untersucht (S. 69ff). Die Optimierung der Herstellungsbedingungen ergab polyPc-Titan-elektroden, an denen sich Redoxpaare wie Ferri/Ferrocyanid nahezu reversibel umsetzen lassen (S. 101).

Die redoxkatalytische Aktivität ist eine Eigenschaft des Makrocyclus. Die besten Ergebnisse weisen Elektroden auf, die, ausgehend von TCB, hergestellt wurden (S. 80). Unbeschichtete Titanbleche weisen um einen Faktor 50 geringere Stromdichten auf (S. 101f).

Das elektrochemische Verhalten der polyPc wurde in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Titanbleche untersucht. Sehr gute Ergebnisse werden an polierten Titanblechen erhalten, wenn diese vor der Reaktion im Vakuum getempert werden (S. 88f) oder die Reaktion unter Argon durchgeführt wird (S. 99). Dabei werden sauerstoffdefizitäre Titanoxidschichten geringer Dicke durch Auflösen von Sauerstoff in der Titanunterlage oder durch Diffusion von Titan zur Oberfläche gebildet (S. 89). Es werden deshalb bevorzugt polymere Pc gebildet, da genügend Titanzentren zur Reaktion mit TCB zur Verfügung stehen (S. 43).

Wird durch Vorbehandlung im Sauerstoffstrom oder elektrochemisch die Titanoxidschicht vor der Reaktion gezielt verändert, findet sich eine deutliche Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht. Mit zunehmender Schichtdicke des Oxids sinken die Stromdichten im Voltamogramm (S. 94).

Werden die Titanbleche geätzt, reichern sich Titanhydride

an und die anschließende Reaktion führt zur Bildung von polyPc-Elektroden mit geringem Ladungsdurchtritt (S. 87).

Auch die mechanische Vorbehandlung hat großen Einfluß auf die Schichtenbildung (S. 84). Deutlich höhere Stromdichten ergeben sich aufgrund der größeren wahren Oberfläche an beschichteten sandgestrahlten Titanelektroden.

Der Ladungstransport wird anhand eines literaturbekannten Modells diskutiert (S. 18f und 96). Die Phthalocyaninschicht wird dabei als Oberflächenzustand in der verbotenen Zone der unterliegenden TiO_2 -Schicht begriffen. Ladungen werden von diesen Zuständen durch tunneln der Ladungsträger durch die Raumladungszone des TiO_2 ausgetauscht.

Die photoelektrochemischen Eigenschaften der polyPc-Titan-elektroden wurden zunächst bei Anwesenheit von Ferri/Ferrocyanid untersucht (S. 102f). In Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen der Titanbleche wird die photounterstützte Oxidation und Reduktion von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ beobachtet und diskutiert (S. 105f).

Das Auftreten anodischer und kathodischer Photoströme ist bei Anregung mit niederenergetischen Photonen ($>425 \text{ nm}$) eine Eigenschaft der polymeren Pc und tritt an unbeschichteten Titanblechen nicht auf (S. 107, 112).

Zusätzlich wurde die photounterstützte anodische Oxidation von Ascorbinsäure untersucht (S. 112ff). In Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen und des anodischen Potentials resultieren Photoströme der Größenordnung $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (S. 114f).

Die Ergebnisse werden auf Grundlage eines literaturbekannten Mechanismus diskutiert (S. 110ff). Die energetische Betrachtung zeigt, daß die im polymeren Pc photoinduziert gebildeten Elektronen ins Leitungsband des un-

terliegenden TiO_2 injiziert werden können (S. 109). Die im Valenzband des Pc verbleibenden Defektelektronen können die Ascorbinsäure oxidieren. Bei höherem Potential können die Defektelektronen auch den Leitelektrolyten (wässrige KBr-Lösung) unter Bromabscheidung oxidieren (S. 111f).

Die Leerlaufspannung der polyPc-Titanelektroden sind bei Anwesenheit von Ascorbinsäure positiv und variieren stark mit den Herstellungsbedingungen (S. 125).

Die Untersuchung der photoelektrochemischen Eigenschaften wurde durch die Aufnahme von Photoaktionsspektren ergänzt (S. 123f). Bei Anregung mit rotem Licht resultiert eine Steigerung des Photostroms für polyPc-beschichtete Titanelektroden um mehrere Größenordnungen (124). Das beobachtete Maximum bei 650 nm steht in guter Übereinstimmung mit dem UV-VIS-Reflexionsspektrum der beschichteten Elektroden und den UV-VIS-Transmissionsspektren dieser Verbindungsklasse in Lösungsmitteln (S. 62).

In dieser Arbeit wurden stabile neuartige Titanelektroden entwickelt, deren elektrokatalytische und photoelektrische Leistung deutlich höher liegt, als die entsprechender literaturbekannter organischer Halbleiter- bzw. Photoleiterelektroden. Die elektrokatalytische Aktivität ist hinsichtlich der Reversibilität und dem Ladungsdurchtritt, bezogen auf den untersuchten Redoxprozeß, mit der von blanken Pt-Elektroden vergleichbar.

Der Übergang zum polymeren System zeigt einen Weg auf, an ähnlichen polymer modifizierten Titanelektroden unter Ausnutzung von Sonnenlicht, auch technisch relevante Oxidationen wie die H_2O -Zersetzung oder die Halogenabscheidung photounterstützt zu betreiben.

8. LITERATUR

1. F. STEINBACH und U. KROPF, (Ed.) "Katalyse an Phthalocyaninen, Thieme-Verlag, Stuttgart;
2. H. JANKE und M. SCHÖNBRON, G. ZIMMERMANN, Topics in Current Chem. 61, 133 (1976);
3. J. JASINSKI, J. of electrochem. Soc. 112, 526 (1965);
4. H. BEHRET, W. CLAUBERG, G. SANDSTEDE, Z. f. phys. Chem. Neue Folge 113, 97 (1978);
5. J.P. COUNTOUR, P. LENFANT, A.K. VISH, J. of Catal. 29, 8 (1973);
6. D. WÖHRLE, Adv. Polym. Sci. 10, 35 (1972);
7. H. MEIER, Organic semiconductors-Verlag Chemie, Weinheim 1974;
8. A.A. BERLIN, A.I. SHERLE, Inorg. Macromol. Rev. 1, 235 (1971);
9. W.C. DRINKHARD, J.C. BAILAR, JACS 81, 4795 (1959);
10. I.Ya. MARKOVA, Russ. J. of. Inorg. Chem. 21, 3 (1976);
11. B.S. WILDI, J.E. KATON, J. of polym. Sci. 2, 4709 (1964);
12. C.J. NORRELL, H.A. POHL, M. THOMAS, K.D. MERLIN, J. of. polym. Sci. Polym. Phys. Edt. 12, 913 (1974);
13. H. MEIER, W. ALBRECHT, U. TSCHIRWITZ, E. ZIMMERHACKL, Ber. Bunsen f. Phys. Chem. 77, 843 (1973);
14. M. SAVY, C. BERNHARD, G. MAGNER, Electrochim. Acta 20, 383 (1975);
15. H. MEIER et. al., J. Phys. Chem. 81, 712 (1977);
16. C. KRETSCHMAR, K. WIESNER, Z. Phys. Chem. Leipzig 257, 39 (1976);

17. A.J. APPLEBY, M. SAVY, J. of Catal. 44, 281 (1976);
18. W. SANDSTEDE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 54 (1977);
19. Patentanmeldung DIAMOND SHAMROCK Electroresearch S.A.,
Genf;
20. Patentanmeldung DIAMOND SHAMROCK Electroresearch S.A.,
Genf;
21. R. BANNEHR, N. JAEGER, G. MEYER, D. WÖHRLE, Makromol.
Chem. 182, 2633 (1981);
22. R. BANNEHR, G. MEYER, D. WÖHRLE, Polymer Bull. 2, 841
(1980);
23. L. YOUNG, Anodic Oxide Films, Academic Press, London
u. New York, 1961;
24. Preisliste Firma GOODFELLOW Metals, Cambridge;
25. K. RAJESHWAR, P. SINGH, J. DUBOW, Electrochim. Acta 23,
1117 (1978);
26. H.P. MARUSKA, A.K. GHOSH, Solar Energy 20, 443 (1978);
27. T. WATANABE, N. MINAMI, A. FUJISHIMA, K. HONDA, Ber.
Bunsen. Phys. Chem. 83, 476 (1979);
28. C.D. JAEGER, F. FAN, A.J. BARD, JACS 102, 2593 (1980);
29. ELEY, Nature 1948, 162, 819;
30. VARTANYAN, Zhur. frz. Khim., 22, 769 (1948);
31. A.B.P. LEVER, Adv. Inorg. Radio. Chem. 7, 27 (1965);
32. C. HAMANN (Hrsg.), Organische Festkörper und org.
dünne Schichten (Buch), Leipzig 1978;
33. B.D. BEREZIN, V.G. VOPIAN, Coordination Compounds of
Porphyrins and Phthalocyanines;
34. M. STARKE, C. HAMANN, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 354,
1 (1967), J. Wiley & Sons Ltd., 1981

35. P.E. FIELDING und F. GUTMAN, J. Chem. Phys. 26, 411 (1957);
36. Y. AO YAGI, K. MA SUDA, S. NAMBA, J. Phys. Chem. Soc. Jap. 31, 164 (1971);
37. C. HAMANN, Phys. stat. sol. 20, 481 (1967);
38. G. LEHMANN, C. HAMANN, Phys. stat. sol. 63, 34 (1974);
39. C. HAMANN, G. LEHMANN, Phys. stat. sol. 60, 407 (1973);
40. FU-REN FAN, L.R. FAULKNER, J. Chem. Phys. 69, 3334 (1978);
41. Y. SAKAI, Y. SADAOKA, K. YOKOUCHI, Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1886 (1974);
42. H. TACHIKAWA, L.R. FAULKNER, JACS 100, 4379 (1978);
43. G.A. YURLOWA, Russ. J. Phys. Chem. 45, 632 (1971);
44. C. HAMANN, M. STARKE, Phys. stat. sol. 4, 509 (1964);
45. C. HAMANN, I. STORBECK, Natur w. 50, 327 (1963);
46. M. MAKIES, H. PRZYWARSKA, BONIECKA, W. WOJCIECHOWSKI, Rozniki Chemii, Ann. Soc. Chim. Pol. 49, 1647 (1975);
47. I.S. KIRIN, P.N. MOSKALEV, Russ. J. Phys. Chem. 2, 251 (1967);
48. C.I. HOFFMANN, Quart. Rev. 18, 113 (1964);
49. K. UKEI, J. Phys. Soc. Jap. 40, 140 (1976);
50. R. DABROWSKI, Z. WITKIEWICZ, W. WACLAWEK, Pr. Nauk, Inst. Chem. Org. Fiz. Politech. Wroglow 7, 329 (1974);
51. D. WÖHRLE, J. UTH, Brem. Briefe z. Chem. 1, 23 (1977);
52. D. WÖHRLE, J. UTH, Brem. Briefe z. Chem. 2, 5 (1978);

53. Y. AOYAGI, K. MASUDA, S. NAMBA, J. Phys. Soc. Jap. 31, 524 (1971);
54. P.M. KUZNESOF, K.I. WYNNE, J.C.S. Chem. Comm., 121 (1980);
55. J. CURRY, E.P. CASSIDY, J. Chem. Phys. 37, 2154 (1962);
56. JACS 99, 286 (1977);
57. Y. YAMAMOTO, K. YOSHINO, Y. INUISHI, Technol. Rep. Osaka Univ. 28, 427 (1978);
58. H. YASUNAGA, K. KOJIMA, H. YOHDA. K. TAKEYA, J. Phys. Soc. Jap. 37, 1024 (1974);
59. A. EPSTEIN, B.S. WILDI, J. Chem. Phys. 32, 324 (1960);
60. H.S. NALWA, J.M. SINHA, P. VASUDEVAN, Makromol. Chem. 100, 317 (1981);
61. YE. BALABANOV, Ye.L. FRANKEVICH, L.G. CHERKASHIVA, Polymer Science U.S.S.R. 5, 797 (1964);
62. D. WÖHRLE, unveröffentlichte Ergebnisse;
63. A.B.P. LEVER, P.C. MINOR, Inorg. Chem. 20, 4015 (1981);
64. D.W. CLACK, N.S. HUSH, I.S. WOOLSEY, Inorg. Chimica Acta 19, 129 (1976);
65. N.R. ARMSTRONG, V.R. SHEPARD, Electromol. Chem. 115, 253 (1980);
66. L.D. ROLLMANN, R.T. IWAMOTO, JACS 90, 1455 (1968);
67. V.R. SHEPARD, N.R. ARMSTRONG, J. Phys. Chem. 83, 1268 (1979);
68. F. BECK, Berichte Bunsen Ges. 77, 353 (1973);
69. J.F. MYERS, G.W. CANHAM, A.B.P. LEVER, Inorg. Chem. 14, 461 (1975);

70. A.B.P. LEVER, J.P. WILSHIRE, *Inorg. Chem.* 17, 1145 (1978);
71. A.G. GIRANDEAU, Fu REN F. FAN, A.J. BARD, *JACS* 102, 5137 (1980);
72. A. WOLBERS, J. MANASSEN, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2982 (1970);
73. H. JAHNKE, *Chimia* 34, 58 (1980);
74. J.C. HUANG, R.K. SEN, E. YEAGER, *J. Electrochem. Soc.* 126, 786 (1979);
75. H. BEHRET, H. BINDER, G. SANDSTEDT, "Electrocatalysis", *The Electrochem. Soc.*, Princeton N.J. 1974;
76. F. BECK, W. DAMMERT, J. HEISS, H. HILLER, R. POLSTER, *Z.J. Naturforsch.* 28a, 1009 (1973);
77. M. SAVY, P. ANORO, C. BERNHARD, G. MAGNER, *Electrochim. Acta* 18, 191 (1973);
78. J. ZAGAL, R.K. SEN, E. YEAGER, *J. Electromol. Chem.* 83, 207 (1977);
79. J.A.R. VAN VEEN, C. VISSER, *Electrochim. Acta* 24, 921 (1979);
80. L.Y. JOHANSON, J. MRHA, R. LARSSON, *Electrochim. Acta* 18, 255 (1973);
81. A.J. APPLEBY, M. SAVY, *Electrochim. Acta* 21, 567 (1976);
82. A.J. APPLEBY, M. SAVY, *Electrochim. Acta* 22, 1315 (1977);
83. M. SAVY, P. ANDRO, C. BERNHARD, *Electrochim. Acta* 19, 403 (1974);

84. J.P. RANOIN, *Electrochim. Acta* 19, 83 (1974);
85. S. MAROIE, M. SAVY, J.J. VERBIST, *Inorg. Chem.* 18, 2560 (1979);
86. L. KREJA, A. PLEWKA, *Electrochim. Acta* 25, 1283 (1980);
87. H. BEHRET, H. BINDER, G. SANDSTEDE, G.G. SCHERER, *Electroanal. Chem.* 117, 29 (1981);
88. J. ULSTRUP, *J. Electroanal. Chem.* 79, 191 (1977);
89. O. CONTAMIN, E. LEVART, M. SAVY, *J. Electroanal. Chem.* 115, 267 (1980);
90. W. BEYER, F. v. STURM, *Anorg. Chem.* 84, 154 (1972);
91. M. SAVY, *J. Electroanal. Chem.* 111, 91 (1980);
92. H. ALT, H. BINDER, G. SANDSTEDE, *J. of Catal.* 28, 8 (1973);
93. F. BECK, *J. of anal. Electrochem.* 7, 239 (1977);
94. A.J. APPLEBY, M. SAVY, *J. Electroanal. Chem.* 111, 91 (1980);
95. V.S. BAGOTZKY, *J. of. Power Sources* 2, 233 (1977);
96. J. ZAGAL, C. FIERRO, R. ROZAS, *J. Electroanal. Chem.* 119, 403 (1981);
97. W. HIRSCHWALD, *Current Topics in Material Sciences*, Vol. 6, North. Holland Publ. Comp. 1980;
98. H. GERISCHER, B. PETTINGER, M. LÜBKE, *Proc. Symp. Electrocatalysis, Electrochem. Soc.* 162, (1974);
99. R.W. MURRY, *Acc. Chem. Res.* 13, 135 (1980);
100. A. MERZ, *Nach. Chem. Lab.* 30, 16 (1982);

101. N.N. USOV, V.A. BERNDERSKII, Phys. stat. sol. 37, 535 (1970);
102. Y. AOYAGI, K. MASUDA, S. NAMBA, J. Appl. Phys. 43, 249 (1972);
103. C.R. WESTGATE, G. WARFIELD, J. Chem. Phys. 46, 94 (1967);
104. H. MEIER, W. ALBRECHT, U. TSCHIRWITZ, Photogr. Sci. Eng. 18, 276 (1974);
105. H. MEIER, W. ALBRECHT, U. TSCHIRWITZ, N. GEHEEB, E. ZIMMERHACKL, Chem. Inorg. Tech. 51, 653 (1979);
106. T. TANNO, D. WÖHRLE, M. KANEKO, A. YAMADA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 1032 (1980);
107. J.R. HARBOUR, J. TROMP, M.L. HAIR, JACS 102, 1874 (1980);
108. H. MEIER, W. ALBRECHT, U. TSCHIRWITZ, E. ZIMMERHACKL, N. GEHEEB, Ber. Bunsenges. 81, 593 (1977);
109. H. MEIER, Chimia 27, 263 (1973);
110. H. MEIER, in: Topics of Current Chem. 61, 85;
111. H. MEIER, Anorg. Chem. 77, 633 (1965);
112. H. MEIER, W. ALBRECHT, U. TSCHIRWITZ, Anorg. Chem. 84, 1077 (1972);
113. J.R. DARWENT, J.C.S. Chem. Comm. 805 (1980);
114. A.B.P. LEVER, S. CICOCCIA, B.S. RAMASWANY, S.A. KANDIL, D.V. STYNES, Inorg. Chimica Acta 51, 169 (1981);
115. A. HARRIMAN, G. PORTER, M.C. RICHOUX, J. Chem. Soc. Faraday trans 77, 1175 (1981);
116. A. HARRIMAN, T. PORTER, M.C. RICHOUX, J. Chem. Faraday Trans. 77, 833 (1981);

117. J.R. HARBOUR, M.L. HAIR, Photochem. and Photobiol. 28, 721 (1978);
118. A.K. GHOSH, D.L. MOREL, T. FENG, R.F. SHAW, C.A. ROWE, J. appl. Phys. 45, 230 (1974);
119. Y. AOYAGI, K. MASUDA, S. NAMBA, Mol. Crystals and Liquid Crystals 22, 301 (1973);
120. D.R. KEARNS, G. TOLLIN, M. CALVIN, J. Chem. Phys. 32, 1020 (1960);
121. S.E. HARRISON, J. Chem. Phys. 50, 4739 (1969);
122. F.I. VILESON, A.A. ZAGRUBSKII, D.Z. GARBUZOV, Soviet. Physics - Solid State 5, 1460 (1964);
123. K.J. HALL, J.S. BONHAM, L.E. LYONS, Anst. J. Chem., 31, 1661 (1978);
124. Yu. S. SHUMOV, V.I. MITYAEV, S.S. CHAKHMAKHCHYAN, G.G. KOMMISSAROV, Russ. J. Phys. Chem. 52, 1050 (1978);
125. D.R. KEARNS, M. CALVIN, J. of Chem. Phys. 34, 2022 (1961);
126. W.M. AYERS, Paper 70/13 presented on Faraday Discussion 70, Oxford 1980;
127. S.C. DAHLBERG, M.E. MUSSER, J. Chem. Phys. 73, 4135 (1980);
128. M.I. FEDEROV, V.A. BENDERSKII, Sov. Phys. Semicond. 2, 580 (1968);
129. V.A. ILATOWSKII, G.G. KOMISSAROV, Zh. Fiz. Khim., 1975, 1353;
130. Fu-RENFAN, L.R. FAULKNER, J. Chem. Phys. 69, 3341 (1978);

131. G. MAGNER, M. SAVY, *Electrochim. Acta* 23, 669 (1978);
132. S. MESHITSUKA, K. TAMURA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 73*, 236 (1977);
133. R.C. AHUJA, K. HAUFFE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 68 (1980);
134. R.C. AHUJA, K. HAUFFE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 129 (1980);
135. R.C. AHUJA, K. HAUFFE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85, 138 (1980);
136. siehe Referenzen in (141).
137. R.S. MORRISON, "Electrochemistry at Semiconductor and oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, N.Y. 1980;
138. A. HELLER (Ed.) "Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells, Proceedings, Vol. 77 (1977);
139. M.D. ARCHER, *J. of appl. Electrochem.* 5, 17 (1975);
140. M.S. WRIGHTON, *Acc. of chem. Res.* 12, 303;
141. A. HELLER, *Acc. Chem. Res.* 14, 154 (1981);
142. P.D. FLEISCHHAUER, K.J. ALLEN, *J. of Phys. Chem.* 82, 432 (1978);
143. J. AUGUSTYNSKI, J. HINDEN, C. STALDER, *J. of Electrochem. Soc.* 124, 1063 (197);
144. C. STALDER, J. AUGUSTYNSKI, *J. of Electrochem. Soc.* 120, 2007 (1979);
145. A. MONNIER, J. AUGUSTYNSKI, *J. of Electrochem. Soc.* 127, 1577 (1980);
146. M. GREEN, in "Modern aspects of Electrochemistry Vol. 2, Butterworth, London 1959, 343f;

147. M. GREEN, J. Chem. Phys. 31, 200 (1959);
148. H. GERISCHER, J.J. KATZ (Ed.), Light-Induced charge separation in Biology and Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1979;
149. J.R. BOLTON (Ed.), "Solar Power and fuels", Acc. Press, 1977;
150. H. GERISCHER, Surf. Sc. 18, 97 (1969);
151. H. GERISCHER, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1, 139 (1961);
152. V.A. MYAMLIN, Yu.V. PLESKOV, Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, N.Y. 1967;
153. H. GERISCHER, F. WILLIG, Topics in Current Chem. 61, 31 (1976);
154. H. GERISCHER, Ber. dt. Bunsenges. 77, 771 (1973);
155. H. TRIBÜTSCH, Nachr. Chem. Techn. Lab. 26, 509 (1978);
156. H. GERISCHER, Photochem. Photobiol. 16, 243 (1972);
157. J. YAMAKI, A. YAMAKI, J. Electrochem. Soc. 129, 5 (1982);
158. F.H. MOSER, A.L. THOMAS, Phthalocyanine compounds, Reinhold Publishing Cooperation, N.Y. 1963;
159. E. KOVSHEV, V.A. PUCHOVA, E.A. LUK'YANETS, J. of Org. Chem. of U.S.S.R. 7, 364 (1971);
160. E.I. KUSHEV, E.A. LUK'YANETS, Zh. Vses. Khim. Obshch. 20, 2 (1975);

161. a) G. PAWLOWSKI, M. HANACK, *Synthesis*, April 1980, 287;
b) *Organic Synthesis, Collective Volume* 3, 138f;
162. J. MARCH, *Advanced Organic Chem.*, 603f, McGraw Hill Kogakushu, Ltd., 1977;
163. L.P. SHKLOVER, V.E. PLYUSHCHEV, I.A. ROZDIN, N.A. NOVIKOVA, *Russ. J. of. Inorg.* 9, 5 (1964);
164. B.P. BLOCK, E.G. MELONI, *Inorg. Chem.* 4, 111 (1965);
165. R. TRAUBE, *Z. f. Chem.* 3, 194 (1963);
166. D.L. LEDSON, M.V. TWIGG, *Inorg. Chim. Acta* 13, 43 (1975);
167. U. MAROSE, D. WÖHRLE, in *Vorbereitung*;
168. D. WÖHRLE, B. WAHL, *Tetrahedron Letters* 3, 227 (1979);
169. D. WÖHRLE, G. MEYER, *Makromol. Chem.* 181, 2127 (1980);
170. D. WÖHRLE, G. MEYER, *Makromol. Chem.*, in *Vorbereitung*
171. R.D. JYNER, M.E. KENNY, *Inorg. Chem.* 3, (1962);
172. A.A. BERLIN, *Vysokomol. soyed.* 6, 832 (1964);
173. N.P. TOMASHOV, *Theory of corrosion and protection of metals*, McMillan, N.Y. 1966;
174. E. WISTUBA, *Chem. in unserer Zeit* 14, 124 (1980);
175. T. NARABE, Y. MIZUSHIMA, N. NOAKE, A. IMAMURA, I. IGARISHI, Y. TORIHASHI, A. HISHIOKA, *Jap. J. appl. Phys.* 4, 977 (1965);
176. *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th edition
CRC Press, R.C. Weast (Editor) S.

177. S.A. YURLOWA, T.M. KASATKINA, Russ. J. Phys. Chem. 45, (6), 789 (1971);
178. STRUERS, Metallographic equipment, Dänemark, Beschreibung der OP-Methode;
179. M. TOMKIEWICZ, J. Electrochem. Soc. 127, 119 (1980);
180. H.B. BEER, J. Electrochem. Soc. 127, 303 C (1980);
181. Diamond Shamrock Electroresearch S.A., persönliche Mitteilung, August 1980;
182. Physical constants of inorg. compound in (176) S. 3171;
183. J. SANCHEZ, J. AUGUSTYNSKI, J. Electroanal. Chem. 103, 423 (1979);
184. A.J. BARD (Ed.), Encyclopedia of the elements, Vol. V, Marcel Dekker, Inc., S. 305ff;
185. K.J. HARTIG, J. LICHTSCHEIDL, N. GETOFF, Z. Naturforsch. 36e, 51 (1981);
186. GMELIN, 14 C (01), 107;
187. Diplomarbeit R. BANNEHR, Universität Bremen, Nov. 1979;
188. A.A. BERLIN, N.G. MATVEEVA, A.I. SHERLE, Otdel. Khim. Nauk No. 12, 2261 (1959);
189. C.H. HAMANN, W. VIELSTICH, Elektrochemie II, Verlag Chemie, Weinheim 1981;
190. E.I. KOSHEV, E.A. LUK'YANETS, Zh. Vses. Khim. Obshch 20. 2 (1975);
191. Organic Synthesis, Collective Vol. 3, 138f.

